

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Химический факультет

На правах рукописи



Тихонов Денис Сергеевич

**Исследование структуры и внутренней
динамики свободных молекул с плоскими и
сферическими ароматическими ядрами
методом газовой электронографии**

02.00.04 – физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель

доктор химических наук

Хайкин Леонид Соломонович

Москва - 2017

Оглавление

Введение	5
1 Метод газовой электронографии	15
1.1. Общие сведения о методе газовой электронографии	15
1.2. Эксперимент в структурной газовой электронографии	16
1.2.1. Принципиальная схема эксперимента структурной газовой электронографии	16
1.2.2. Модификации эксперимента структурной газовой электронографии	18
1.3. Теоретическая модель эксперимента структурной газовой электронографии	22
1.4. Теоретическая модель молекулы	25
1.5. Представление о структурном анализе	27
1.5.1. Прямая и обратная структурные задачи	27
1.5.2. Некорректность обратной структурной задачи	31
1.5.3. Количество экспериментальной информации в получаемых геометрических параметрах и исправленные погрешности	33
1.5.4. Представление результатов структурного анализа методом газовой электронографии	40
1.5.5. Программное обеспечение для газовой электронографии	40
2 Концепция ароматичности и качественные модели для её описания	50
2.1. Ароматичность Хюккеля для плоских молекул	50
2.2. Сферическая ароматичность	51
2.3. Взаимосвязь плоской и сферической ароматичности	56

2.3.1.	Возмущенный двумерный жесткий ротатор как модель ароматичности в плоских циклических полиенах	56
2.3.2.	Оценка энергетической щели между σ - и π -системами в плоских циклических полиенах	61
3	Структуры молекул и внутренняя конформационная динамика нитробензола и 1,3,5-тринитробензола	63
3.1.	Общая информация	63
3.2.	Движения большой амплитуды в нитробензоле и 1,3,5-тринитробензоле	65
3.2.1.	Внутреннее вращение нитрогруппы в нитробензоле	65
3.2.2.	Внутреннее вращение нитрогрупп в 1,3,5-тринитробензоле	70
3.3.	Структурный анализ	76
4	Структура молекулы пиразинамида в газовой фазе	81
4.1.	Предыдущие исследования молекулы пиразинамида	81
4.2.	Расчётная часть	82
4.3.	Экспериментальная часть	83
4.4.	Структурный анализ молекулы пиразинамида	84
4.4.1.	Проверка качества колебательных параметров ГЭ	84
4.4.2.	Решение обратной структурной задачи	85
4.4.3.	Деформация кольца пиразина при замещении водорода аминогруппой	86
5	Структура свободных молекул гистамина и их таутомерно-конформационная динамика в газовой фазе	88
5.1.	Проблема таутомерно-конформационной динамики в молекуле гистамина	88
5.2.	Структурный анализ гистамина	92
5.2.1.	Проведённые расчёты	92
5.2.2.	Эксперимент газовой электронографии для гистамина	93
5.2.3.	Структурный анализ и его результаты	94
5.3.	Конформационная динамика в N3H-таутомере гистамина	96
5.3.1.	Методика исследования	96
5.3.2.	Оценка скорости конформационных превращений при низких температурах	96

5.3.3. Анализ полученных результатов	99
5.4. Таутомерные превращения гистамина в газовой фазе	101
5.4.1. Трансмиссионный коэффициент Вигнера–Кирквуда	101
5.4.2. Внутримолекулярный перенос атома водорода	102
5.4.3. Механизм таутомеризации через димер гистамина	104
6 Структура 9,12-X_2-клого-1,2-дикарбододекаборанов ($X=I, Br$) в газовой фазе	108
6.1. Структурные исследования дикарбододекаборанов	108
6.2. Расчётная часть	109
6.3. Экспериментальная часть	110
6.4. Структурный анализ	110
6.5. Деформация ароматического каркаса <i>клого</i> -1,2-дикарбододекаборана при замещении водородов галогенами I и Br в положениях 9 и 12	113
Заключение	114
Благодарности	116
Список обозначений и сокращений	117
Список литературы	117
Приложение	145
Геометрические параметры молекулы пиразинамида	145
Геометрические параметры молекулы гистамина	147
Геометрические параметры конформера ^1G-IVa	147
Геометрические параметры конформера ^3G-Ib	149
Геометрические параметры конформера ^3G-Ic	151
Геометрические параметры конформера ^3G-Vb	153
Геометрические параметры конформера ^3G-Vc	155
Геометрические параметры конформера ^3T-a	157
Геометрические параметры молекул 9,12- X_2 -клого-1,2-дикарбододекаборанов ($X=I, Br$)	159

Введение

Актуальность темы исследования и степень её разработанности

Концепция ароматичности бесспорно является одной из самых важных в химии. Она появилась в XIX-м веке для объяснения удивительных химических свойств бензола и его аналогов [1]. Появление квантовой механики в начале XX-го века привело к пониманию физического принципа ароматичности в плоских моноциклических полиенах: образование общей сопряжённой электронной π -системы для атомов углерода [1–4]. Построение модели ароматичности дало предпосылки к расширению данной концепции на новые классы соединений и интермедиатов: гетероциклы, триплетные состояния аннуленов, мёбиусовская ароматичность в переходных состояниях перциклических реакций и т.д. [1, 5]. В конце 1950-х концепция ароматичности вышла в 3-х мерное пространство (для объяснения структуры и стабильности $B_{12}H_{12}^{2-}$), и с открытием фуллеренов окончательно закрепились в нём [5]. Как такового строгого определения ароматичности не существует, но у неё есть свои признаки, по которым можно понять, является ли молекула (или частица) ароматической: особая стабильность, структура, химические и магнитные свойства [5]. С точки зрения структурной и теоретической химии интерес представляет изучение свободных ароматических молекул. Несмотря на то, что высокоточные теоретические методы расчёта различных свойств становятся всё доступнее для обычных пользователей, на повестке дня всё равно стоит вопрос о получении надежных экспериментальных структурных данных для широких классов соединений (например, для калибровки новых функционалов в теории функционала плотности (DFT) [6, 7], расчёта термодинамических функций [8], развития теоретических представлений структурной химии [9, 10]). Поскольку для интерпретации экспериментальных данных также чаще всего необходимы теоретические расчёты, то эксперимент и теория всегда идут рука об руку, дополняя друг друга.

В данной работе исследуются шесть ароматических соединений (см. рис. 1):

1. нитробензол,
2. 1,3,5-тринитробензол,
3. пиразинамид (пиразин-2-карбоксамид),
4. гистамин (2-(4-имидазолил)этиламин),
5. 9,12- I_2 -*κ*лозо-1,2-дикарбододекаборан,
6. 9,12- Br_2 -*κ*лозо-1,2-дикарбододекаборан.

Они были выбраны таким образом, чтобы осветить как можно больше различных структурных аспектов, связанных с ароматичностью. Первые четыре молекулы имеют плоское ароматическое ядро, а два последних карборана – сферическое [11, 12]. Среди представленных объектов присутствуют молекулы, имеющие ароматические ядра как с гетероатомами (пиразинамид, гистамин и карбораны), так и без них (нитробензол и 1,3,5-тринитробензол). Характер заместителей здесь тоже различается: нитробензол, 1,3,5-тринитробензол и пиразинамид имеют заместители с π -системой, в то время как гистамин и карбораны – без неё. Помимо этого, в пиразинамиде и гистамине присутствуют сильные внутримолекулярные взаимодействия между заместителем и ароматическим ядром.

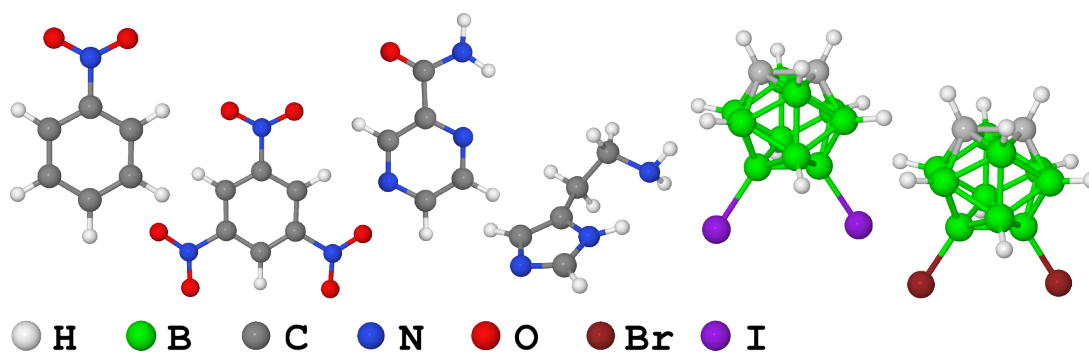


Рис. 1 Объекты исследования данной работы. Слева направо: нитробензол, 1,3,5-тринитробензол, пиразинамид, гистамин, 9,12- I_2 -*κ*лозо-1,2-дикарбододекаборан и 9,12- Br_2 -*κ*лозо-1,2-дикарбододекаборан.

Структурные аспекты некоторых выбранных молекул в газообразном состоянии уже исследовались ранее различными экспериментальными методами. Нитробензол

является наиболее изученной молекулой из представленных. Его структура в газовой фазе многократно исследовалась методами газовой электронографии [13–16] и вращательной спектроскопии [17–19]. В связи с этим в данной работе нитробензол являлся моделью для тестирования новых методик обработки экспериментальных данных, а также как стартовая точка для изучения 1,3,5-тринитробензола. Структура самого 1,3,5-тринитробензола также уже исследовалась методом газовой электронографии почти сорок лет назад [20, 21]. Но интерпретация эксперимента в этих работах велась в достаточно примитивной модели, не учитывающей должным образом внутреннюю динамику, поэтому необходимо было повторное исследование данной молекулы. Конформационный состав гистамина изучался методом вращательной спектроскопии [22, 23], но экспериментальные геометрические параметры для этой молекулы в газовой фазе до сих пор не были получены. Структурные аспекты оставшихся трёх молекул в газовой фазе (пиразинамида, 9,12-*I*₂-*клозо*-1,2-С₂В₁₀Н₁₀ и 9,12-*Br*₂-*клозо*-1,2-С₂В₁₀Н₁₀) ещё ни разу не становились предметом научного исследования.

Методология и методы исследования

Экспериментальный метод исследования в данной работе – это метод газовой электронографии. Данный дифракционный метод используется уже более 80-ти лет для установления структур свободных молекул [24], и эти данные нашли своё применение в теоретической химии [9, 10, 25]. Яркими примерами являются:

- разработка Лайнусом Полингом теории валентных связей [9, 25],
- создание и проверка работоспособности теории отталкивания электронных пар валентных орбиталей (ОЭПВО) [10],
- применение экспериментальных данных для параметризации полуэмпирических методов квантовой химии, например, AM1 и MNDO [26–28], а также различных функционалов DFT, например MN15-L [7].

Для структурного анализа некоторых молекул, помимо газовой электронографии, также использовались данные (взяты из литературы), полученные с помощью других экспериментальных методов:

- для нитробензола и гистамина были известны вращательные постоянные, полученные методом вращательной спектроскопии;
- для нитробензола и 1,3,5-тринитробензола были доступны данные колебательной спектроскопии поглощения в инфракрасной области (ИК), а также спектры комбинационного рассеяния (КР).

Также в работе активно использовались квантово-химические расчёты. Часть из них (для нитробензола и 1,3,5-тринитробензола, а также 9,12-*X*₂-*κ*-клозо-1,2-C₂B₁₀H₁₀, X=I, Br) была проделана другими исследователями (д.х.н. Л.С. Хайкиным, к.х.н. О.Е. Грикиной, к.х.н. Ю.В. Вишневым) с использованием программных пакетов Gaussian 03 [29] и Gaussian 09 [30]. Расчёты, которые были выполнены автором работы (для молекул гистамина и пиразинамида), проводились с использованием программ Firefly 8 [31] и GAMESS US [32]. Многие из вычислений автор выполнил на суперкомпьютере “Ломоносов” [33]. Все эти расчёты проводились с привлечением следующих квантово-химических приближений.

- Метод MP2 (теория возмущений Мёллера-Плессета 2-го порядка) [34, 35]. Он применялся в вариантах как учитывающих возбуждения всех электронов (full), так и в варианте игнорирующем влияние остовных электронов (frozen core, или fc).
- Расчёты по теории функционала плотности (DFT) [35]. В работе использовались следующие варианты обменно-корреляционных функционалов:
 - BP86 [36–38];
 - B3LYP [39–41].

Для расчётов были использованы базисы Даннинга (cc-pVTZ и aug-cc-pVTZ) [42] и их вариант с эффективным Штутгарт–Дрезден–Бонновским (SDB) псевдопотенциалом (SDB-cc-pVTZ) [43], базисы серии def2 [44], а также базис 3-21G [45]. Данные базисы, в случае их отсутствия в использованных квантово-химических пакетах, были взяты из электронного ресурса EMSL BSE [46, 47], находящегося по адресу <https://bse.pnl.gov/bse/portal>. Для визуализации результатов расчётов использовались программы Jmol [48], Avogadro [49] и Gabedit [50].

Актуальность результатов работы

Данные о структуре молекул в газовой фазе, полученные в данной работе, будут включены в международное справочное издание Landolt-Börnstein (New Series II “Structure Data of Free Polyatomic Molecules”, Berlin: Springer) и уникальную базу данных MOGADOC. Почти для всех молекул, исследованных здесь (кроме 9,12-Вг₂-клозо-1,2-дикарбододекаборана), имеются данные о структуре в кристалле. Сравнение геометрического строения молекул в этих двух фазах может дать полезную информацию о характере межмолекулярных взаимодействий. Молекулы гистамина и пипразинамида обладают биологической активностью [51–53], а карбораны являются перспективными веществами для различных технологий [54, 55], поэтому данные о их структуре и внутримолекулярной динамике могут дать полезную информацию для технологии производства этих веществ.

Важным направлением данной работы является разработка методологии анализа получаемых структурных данных. Для успешного проведения структурного анализа чаще всего приходится привлекать результаты квантово-химических расчётов: они требуются для стабилизации решения обратной структурной задачи. Вследствие этого становится весьма сложно понять, в какой степени полученные параметры являются результатом оптимизации теоретической модели под экспериментальные данные, и в какой мере в них привнесены априорные предположения, основанные на теоретических расчётах [6]. Аналогичная проблема существует и при определении погрешностей этих геометрических параметров: использование в структурном анализе данных квантово-химических расчётов существенно занижает получаемые погрешности, в результате чего возникает иллюзия прецизионного определения структурных параметров [56, 57]. Новые методологические разработки, предлагаемые в данной работе, направлены на решение обозначенных выше проблем. Их использование должно повысить качество получаемой экспериментальной информации и облегчить её анализ.

Цель диссертационной работы

В ходе работы ставились следующие задачи:

- получение равновесных (r_e) геометрических параметров выбранных молекул из данных газовой электронографии, квантовой химии, вращательной спектро-

скопии (в случае нитробензола и гистамина) и колебательной спектроскопии (в случае нитробензола и 1,3,5-тринитробензола);

- изучение механизмов и динамики таутомерных и конформационных превращений гистамина в газовой фазе;
- разработка методологии оценки количества теоретической информации, содержащейся в молекулярных параметрах, получаемых из структурного анализа.

Научная новизна

1. Впервые определены экспериментальные геометрические параметры молекул пиразинамида, гистамина, и карборанов 9,12-*X*₂-*κ*-*л*озо-1,2-C₂B₁₀H₁₀ (X=I, Br) в газовой фазе.
2. Экспериментальная r_e -геометрия нитробензола получена в рамках наиболее теоретически последовательной модели (с прямым учётом движения большой амплитуды для газовой электронографии и вращательной спектроскопии), использующей экспериментальные данные газовой электронографии, колебательной и вращательной спектроскопии.
3. Экспериментальная r_e -структура 1,3,5-тринитробензола получена при первом в истории электронографии использовании динамической модели, учитывающей три движения большой амплитуды.
4. Предложен механизм установления таутомерного равновесия в паре гистамина, объясняющий экспериментальные наблюдения.
5. Разработана методология вычисления вкладов различных видов экспериментальных и теоретических данных в геометрические параметры, уточняемые методом наименьших квадратов. На основе этой методологии создана модель вычитания вклада теоретической информации из погрешностей получаемых параметров.
6. На примере молекулы 1,3,5-тринитробензола продемонстрирована методология анализа симметрии поверхности потенциальной энергии. Получена оценка для

ресурсоёмкости построения многомерных динамических моделей в методе газовой электронографии, основанная на анализе симметрии движений большой амплитуды.

7. Предложена методика оценки масштабирующего множителя для поверхности потенциальной энергии движений большой амплитуды. Применимость данной методики в спектроскопическом и структурном анализе была протестирована на примере молекулы нитробензола.

Теоретическая и практическая значимость

Полученные данные о молекулярной структуре молекул могут использоваться для дальнейшего развития концепций структурной химии, для объяснения реакционной способности соединений, а также для калибровки полуэмпирических и эмпирических моделей строения вещества. Методология вычисления вкладов различных наборов данных в геометрических параметрах может быть использована для анализа решений произвольной задачи, полученных методом наименьших квадратов, и следовательно может быть использована в других областях, выходящих за границы структурной химии. Её применение облегчает анализ получаемых результатов. Способ вычитания теоретической информации из погрешностей определяемых параметров позволяет давать более адекватные оценки для погрешностей структурных параметров, чем стандартные формулы метода наименьших квадратов, поэтому его использование повысит достоверность структурной информации.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Геометрическое строение молекул нитробензола и 1,3,5-тринитробензола.
2. Равновесные геометрические параметры молекулы пиразинамида и применение к их анализу методики вычисления вкладов различных видов информации.
3. Геометрическое строение молекулы гистамина.
4. Таутомерная и конформационная динамика гистамина в газовой фазе.
5. Геометрическое строение молекул 9,12-*X*₂-*к*л*о*зо-1,2-дикарбододекаборанов (*X*=I, Br).

Степень достоверности и апробация работы

Достоверность данной работы обеспечивается использованием многократно протестированных экспериментальных и теоретических методов исследования строения и динамики молекул. Новые методологические разработки проверялись на соответствие фундаментальным представлениям и известным научным фактам. Полученные результаты публиковались в рецензируемых журналах, где давалось экспертное заключение о правильности проделанной работы. Также результаты на различных этапах исследования выносились на открытое обсуждение в научном сообществе. Так материалы, вошедшие в данную диссертацию, были представлены автором на 3-х российских и международных конференциях.

1. XVII Симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул, Владимир, 25 июня 2014.
2. “Skilizium 2015”, Шампери (Швейцария), 21-27 февраля 2015.
3. Мини-симпозиум “Modern Aspects of Structural Chemistry”, Ульм (Германия), 5-7 июня 2016.

Некоторые результаты данной работы были также представлены на научных семинарах группы Проф. Норберта Митцеля в Университете Билефельда (Германия) 28 апреля и 21 декабря 2015 года.

Публикации

По результатам данной работы опубликовано 8 печатных работ: 6 статей в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень журналов ВАК РФ, 2-е тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях.

Личный вклад автора

- Теоретические расчёты и первичная обработка экспериментальных данных газовой электронографии для гистамина и пиразинамида.
- Проведение структурного анализа для гистамина, пиразинамида, карборанов. Тестирование различных методик совместного структурного анализа электро-

нографических и спектроскопических данных для нитробензола и 1,3,5-тринитробензола.

- Анализ внутреннего вращения нитрогрупп в нитробензоле и 1,3,5-тринитробензоле.
- Вывод формулы для оценки масштабирующего множителя поверхности потенциальной энергии движений большой амплитуды и написание программы LAMPA для вычисления данного множителя в случае одномерной задачи.
- Исследование динамики таутомерных и конформационных превращений в гистамине.
- Разработка методики расчёта вкладов от различных наборов данных в уточняемые параметры, а также способа вычитания вклада регуляризации в погрешности определяемых параметров.
- Обзор литературы.
- Написание статей [58–60] и участие в подготовке статей [61–63].

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, благодарностей, списка обозначений и сокращений, списка литературы и приложений. В **Первой главе** рассказывается о методе газовой электронографии (экспериментальные и теоретические аспекты), теоретической модели исследуемой системы, используемой для интерпретации экспериментальных данных, способах извлечения информации о структуре и динамике молекул. Во **Второй главе** идёт речь о качественных теоретических моделях, описывающих плоскую и сферическую ароматичность молекул. **Третья глава** посвящена структурному анализу молекул нитробензола и 1,3,5-тринитробензола и изучению динамики внутренних вращений нитрогрупп. Особое внимание уделено симметрии движений большой амплитуды в случае нескольких движений. В **Четвёртой главе** рассказывается о структурном анализе электронографических данных для молекулы пиразинамида. В **Пятой главе** говорится о структурном анализе молекулы гистамина, об исследовании таутомерных и конформационных превращений в нём и объяснении их влияния на экспериментальные вращательные спектры

гистамина. В **Шестой главе** рассказывается о структурном анализе двух галогенированных карборанов 9,12-*X*₂-*к*л*о*зо-1,2-С₂В₁₀Н₁₀ (X=I, Br).

В случае молекул нитробензола, 1,3,5-тринитробензола, пиразинамида и карборанов обсуждается деформация их ароматических ядер в результате замещения атомов водорода нитрогруппой, амидной группой и галогенами соответственно. В начале каждой из глав приводится обзор литературы по соответствующей тематике. В приложениях приведены геометрические параметры молекул пиразинамида, гистамина и двух карборанов, полученные из структурного анализа данных газовой электронографии (и вращательной спектроскопии в случае гистамина).

Глава 1

Метод газовой электронографии

1.1. Общие сведения о методе газовой электронографии

Метод газовой электронографии (ГЭ) является одним из основных методов исследования структур свободных молекул. Кроме него для данных целей может использоваться вращательная и колебательно-вращательная спектроскопия [64]. В отличие от данных спектроскопических методов, ГЭ не имеет ограничений на объект исследования. Например, в отличие от вращательной спектроскопии, ГЭ способна давать структурную информацию для молекул с нулевым дипольным моментом. Физическая основа метода ГЭ – это рассеяние электронов на атомах. В случае молекул, рассеянные электроны интерферируют между собой, образуя дифракционную картину, т.е. метод ГЭ является одним из дифракционных методов [24,64]. Принципиально возможно использование и других частиц для дифракции на паре исследуемого вещества: например, методами рентгенографии и нейтронографии были установлены структуры некоторых простых молекул (CCl_4 , CF_4 , CO_2) [24]. Но поскольку абсолютная величина амплитуды рассеяния электронов на атомах больше, чем у рентгеновских лучей и нейтронов, то именно метод ГЭ стал одним из популярных методов исследования свободных молекул [24,64].

Существует два основных направления метода ГЭ [65]:

1. структурная ГЭ, целью которой является изучение строения различных соединений;

2. ГЭ с временным разрешением, предназначенная для изучения динамики химических превращений.

Структурная ГЭ появилась одновременно с зарождением самого метода в 1930-х годах [66–68], и с тех пор с её использованием были исследованы структуры многих сотен различных молекул [24]. ГЭ с временным разрешением – это существенно более новое направление исследований. ГЭ с временным разрешением была создана в МГУ им. Ломоносова в начале 1980-х [69]. Принципиальным отличием данного метода от структурной ГЭ является использование пучков электронов с малой длительностью. Для их формирования обычно используется облучение катода короткими лазерными импульсами [65, 70]. Именно эта особенность эксперимента временной ГЭ позволяет “увидеть” молекулу в определённый момент времени, что означает возможность получать дифракционные данные о эволюции молекулярной системы, из которых можно восстановить картину химического превращения. Примером подобных исследований может служить изучение фотодиссоциации CS_2 [71]. В данной работе использовался только метод структурной ГЭ, поэтому в следующих разделах текста будет обсуждаться только он.

1.2. Эксперимент в структурной газовой электронографии

1.2.1. Принципиальная схема эксперимента структурной газовой электронографии

Принципиальная схема экспериментальной установки показана на рис. 1.1. Основой прибора является полая колонна. В её верхней части находится катод, который испускает электроны. Получаемый при этом электронный пучок ускоряется напряжением на аноде, а после фокусируется магнитными линзами [24, 64, 72, 73]. Сбоку к прибору подсоединен испаритель, в котором нагревается изучаемое вещество или газовый стандарт (чаще всего это CCl_4 или бензол) [65]. Пар вещества поступает через сопло испарителя в колонну и, пройдя через её центральную ось, вымораживается в ловушке, находящейся на противоположной стороне прибора [24, 64, 72, 73]. На центральной оси колонны электронный пучок встречается с молекулами изучаемого

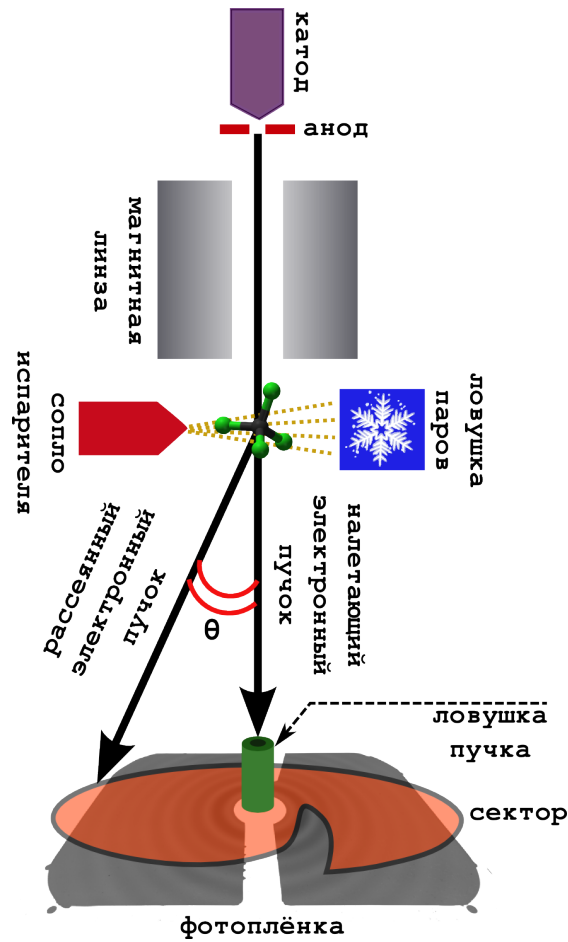


Рис. 1.1 Общая схема газового электронографа [24, 64, 65, 72, 73].

мого вещества, вследствие чего налетающие электроны рассеиваются во все стороны, интерферируя друг с другом [24, 64]. Получившаяся дифракционная картина регистрируется на фотоплёнке, которую помещают на противоположном катоду конце колонны [24, 64]. Обычно для того, чтобы зарегистрировать дифракционную картину в наибольшем диапазоне углов рассеяния, в колонне предусмотрены 2–3 положения для пары испаритель-ловушка, в результате чего удаётся получать дифракционные картины с разных расстояний между соплом испарителя и фотоплёнкой [24, 64, 72, 73]. Важным элементом прибора является т.н. секторное устройство, или просто сектор. Это плоская металлическая “ширма”, форма которой вырезана в соответствии с точно заданной аналитической функцией. Во время эксперимента сектор быстро вращается, причём ось вращения сектора совпадает с осью электронного пучка. Форма секторного устройства позволяет с ростом угла рассеяния все большему относительному количеству рассеянных электронов попадать на фотоплёнку. Благодаря это-

му удастся значительно снизить очень высокую степень затухания дифракционной картины с увеличением угла рассеяния. На самом секторе установлена ловушка для нерассеянных электронов, которая снижает уровень засветки дифракционной картины [24, 64]. Для уменьшения побочных процессов в колонне поддерживается высокий вакуум ($\approx 10^{-3} - 10^{-6}$ Па). Обычное ускоряющее напряжение электронов составляет $\approx 40 - 60$ кВ, в результате чего длина волны электронов в пучке составляет ≈ 0.05 Å. Чтобы эта длина волны была постоянной в течение всего эксперимента, необходимо поддерживать очень стабильным ускоряющее напряжение. Постоянство длины волны контролируется съемкой газового стандарта в начале и конце эксперимента [24, 64]. Стоит заметить, что налетающие электроны не приводят к ионизации образца, поскольку энергия электронов в эксперименте ГЭ примерно на 3–4 порядка выше, чем в случае электронного удара в масс-спектропии, и они имеют весьма большую скорость, в результате чего просто не успевают поглотиться молекулой [64].

1.2.2. Модификации эксперимента структурной газовой электрографии

В данном разделе мы обсудим некоторые вариации стандартной схемы эксперимента ГЭ, данной выше.

1.2.2.1. Кристаллический стандарт для определения длины волны

На данный момент, как говорилось в разделе 1.2., для определения длины волны используются газовые стандарты. Их основное удобство связано с тем, что при съёмке вещества-стандарта применяются те же самые приспособления, что и для исследуемого вещества. Исторически же, первыми для определения длины волны электронов использовались кристаллические стандарты. Для кристаллических веществ достаточно легко установить параметры ячейки и структуру с большой точностью при помощи альтернативных дифракционных методов, таких как рентгеноструктурный анализ (РСА). В РСА (на несинхротронных источниках рентгеновского излучения) хорошо известна длина волны излучения, поскольку она зависит только от материала катода [74]. Поэтому именно кристаллические стандарты дали возможность прецизионного измерения параметров свободных молекул, которые далее стали ис-

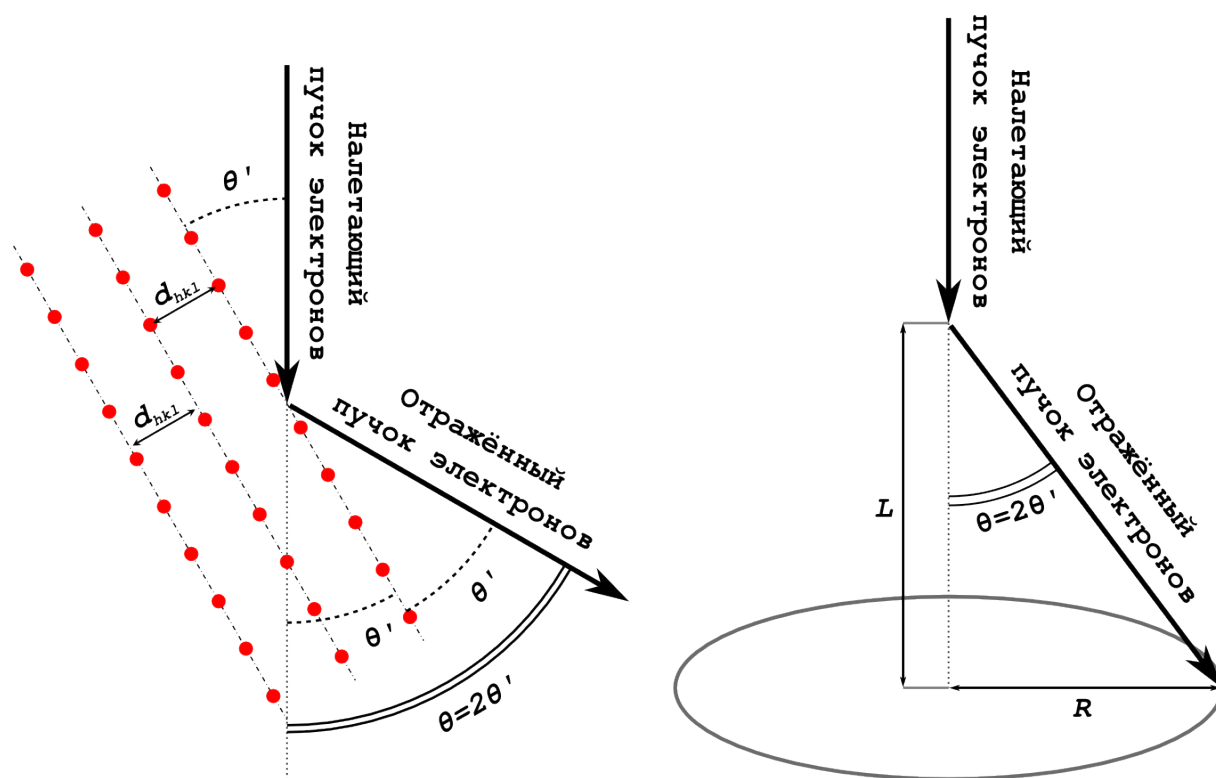


Рис. 1.2 Схема дифракции электронного пучка на кристалле.

пользоваться в качестве газовых стандартов [75]. Кристаллический стандарт в ГЭ имеет вид подложки (например, сетки из тонкой медной проволоки), на которую наносится тонкий поликристаллический слой вещества, для которого хорошо известны параметры ячейки. Подложка со стандартом помещается на специальное приспособление внутри камеры электронографа, которое подставляет/убирает стандарт под электронный пучок. Наиболее широко применяемым кристаллическим стандартом в ГЭ является оксид цинка ZnO [65]. Это связано с несколькими его особенностями:

- ZnO существует в одной кристаллической модификации (вюрцит) в диапазоне температур и давлений, используемых в экспериментах ГЭ ($T \propto 10^2$ К, $P = 0-1$ атм.);
- кристаллический стандарт очень прост в изготовлении (достаточно поджечь металлический Zn в токе кислорода и подставить подложку под струйку получающегося дыма) [65];
- параметры ячейки вюрцита хорошо известны [76–78].

Дифракционная картина поликристаллического стандарта имеет вид тонких концентрических колец, исходя из которых очень просто установить длину волны λ по уравнению Брегга–Вульфа $2d_{hkl} \sin \theta' = n\lambda$, где θ' – угол отражения, d_{hkl} – межплоскостные расстояния, $n = 1, 2, \dots$ – порядок дифракционного максимума, а $h, k, l = 1, 2, 3, \dots$ – кристаллографические индексы Миллера [74, 79]. Очевидно, что угол отражения θ' связан с регистрируемым в ГЭ углом рассеяния θ как $\theta = 2\theta'$ (см. рис. 1.2). Сам же угол рассеяния можно найти из радиуса кольца R и расстояния от области рассеяния до подложки L как $\theta = \arctan(R/L)$ (см. рис. 1.2). Подставляя значение этого угла в уравнение Брегга-Вульфа получается формула для расчёта длины волны:

$$\lambda = \frac{2d_{hkl}}{n} \sin \left(\frac{1}{2} \arctan \left(\frac{R}{L} \right) \right).$$

В реальных экспериментах ГЭ обычно наблюдаются только дифракционные максимумы при $n = 1$ (из-за ограниченного угла наблюдения). Сами же межплоскостные расстояния вычисляются из параметров ячейки

- длин рёбер ячейки a, b, c и
- углов между рёбрами α, β, γ

по формуле [79]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{S} \left(\left(\frac{h \sin \alpha}{a} \right)^2 + \left(\frac{k \sin \beta}{b} \right)^2 + \left(\frac{l \sin \gamma}{c} \right)^2 + \right. \\ \left. + 2 \frac{hk}{ab} (\cos \alpha \cdot \cos \beta - \cos \gamma) + 2 \frac{hl}{ac} (\cos \alpha \cdot \cos \gamma - \cos \beta) + 2 \frac{kl}{bc} (\cos \beta \cdot \cos \gamma - \cos \alpha) \right),$$

где $S = 1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma$. Вюрцит имеет ячейку гексагональной сингонии (т.е. $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ$ и $\gamma = 120^\circ$), и для него данная формула принимает следующий вид:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}.$$

На настоящий момент поликристаллические стандарты активно используются в лаборатории электронографии Ивановского государственного химико-технологического университета (ИГХТУ) [80–83]. Также совсем недавно возможность использования поликристаллического стандарта была добавлена и к прибору Balzers Eldigraph KDG2 в университете Билефельда (Германия). Дополнительные технические сложности

для внедрения подобного способа измерения длины волны электронов компенсируются упрощением обработки дифракционных картин и повышением точности определения λ .

1.2.2.2. Альтернативные методы регистрации дифракционных картин

Ещё одним возможным улучшением эксперимента структурной ГЭ является замена фотоплёнок и фотопластинок на пластины ImagePlate [65]. Данная технология основана на явлении фотоиндуцированной люминесценции. На кристаллик люминофора в основном состоянии попадает излучение (в случае ГЭ – электронный пучок), которое переводит его в возбужденное состояние. В этом состоянии люминофор может находиться достаточно долго. При считывании результатов съёмки, люминофор ещё раз облучают “сканирующим” излучением (чаще всего лазером). В результате стимулируется люминесценция, интенсивность которой регистрируется специальным устройством [84]. Подобная схема регистрации (т.е. набор пластинок + сканер для них) существенно дороже, чем наборы фотоплёнок. Но подобная методика съёмки дифракционных картин обладает некоторыми преимуществами перед использованием фотографических методов:

- многоразовое использование пластин ImagePlate,
- не требуется проявление плёнок при помощи “мокрой” химии,
- ImagePlate имеют существенно более широкий диапазон регистрации интенсивностей, чем фотоплёнки.

На данный момент технология ImagePlate используется для регистрации дифракционных картин ГЭ только в университете Билефельда [63, 85].

1.2.2.3. Совместный эксперимент газовая электронография – масс-спектрометрия

Одной из самых интересных модификаций эксперимента структурной ГЭ является совмещение его с масс-спектроскопией (МС). Данная методика используется в лаборатории электронографии ИГХТУ, где масс-спектрометр АПДМ-1 совмещен

с электронографом ЭМР-100. МС размещается напротив испарителя, что позволяет непосредственно исследовать пар, на котором происходит дифракция электронов [65]. Реализованная конструкция позволяет использовать МС с любого расстояния между соплом испарителя и регистрирующим устройством. Подобный совместный ГЭ-МС эксперимент даёт существенные преимущества, например информацию для выбора времени экспозиции или температуры эксперимента, пока исследуемое вещество не начало разлагаться [82, 83].

Совсем недавно, при участии сотрудников лаборатории электронографии ИГХТУ д.х.н. С.А. Шлыкова и к.х.н. О.А. Пименова, схема совместного ГЭ/МС эксперимента была реализована и на электронографе Balzers Eldigraph KDG2 в Университете Билефельда.

1.3. Теоретическая модель эксперимента структурной газовой электронографии

В качестве теоретической основы для интерпретации эксперимента структурной газовой электронографии используются несколько базовых предположений [24].

1. Электронный пучок достаточно слабый, следовательно взаимодействием электронов внутри него можно пренебречь.
2. Пар исследуемого вещества в колонне:
 - достаточно разреженный, так что можно считать молекулы невзаимодействующими, а также пренебречь двойным, тройным и т.д. рассеянием (т.е. между взаимодействием с молекулой и попаданием на экран электрон не встречает других мишеней);
 - описывается больцмановским распределением с температурой, равной температуре сопла испарителя (T).
3. Молекулы исследуемого вещества ориентированы случайно и равномерно во всех возможных направлениях.
4. Размер рассеивающей области может быть принят точечным. Экспериментально это обеспечивается тем, что расстояние до экрана на несколько порядков

больше сечения электронного пучка (порядок размеров 10 и 0.1 см соответственно).

Из этих предположений следует теоретическая модель ГЭ: усредненная по всем возможным ориентациям дифракционная картина одиночной колеблющейся молекулы, “купающейся” в пучке электронов бесконечно долгое время. Распределение межатомных расстояний в этой молекуле соответствует больцмановскому распределению при температуре T . Всё это приводит к следующему выражению для полной интенсивности рассеяния [24, 65, 86]:

$$I_{\text{total}}(s) = \underbrace{\frac{I_0}{R^2} \left(\sum_{n=1}^N |f_n(s)|^2 + \sum_{n=1}^N \frac{4S_n(s)}{s^4} \right)}_{I_{\text{at}}(s)} + I_{\text{noise}}(s) + \underbrace{\frac{I_0}{R^2} \left(\sum_{n=1}^N \sum_{m=1, m \neq n}^N |f_n(s)| |f_m(s)| \cos(\eta_n(s) - \eta_m(s)) \left\langle \frac{\sin(sr_{nm})}{sr_{nm}} \right\rangle \right)}_{I_{\text{mol}}(s)},$$

где

$$s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right),$$

θ – угол рассеяния электронов (см. рис. 1.1), I_0 – интенсивность налетающего пучка электронов, R – расстояние от сопла до экрана, N – число атомов в молекуле, $\mathbb{C} \ni f(s) = |f(s)|e^{i\eta(s)}$ – амплитуда (и, соответственно, $|f(s)|$ – модуль, а $\eta(s)$ – фаза) упругого атомного рассеяния, $S(s)$ – функция некогерентного рассеяния, угловые скобочки $\langle \dots \rangle$ обозначают усреднение по всем колебаниям при соответствующей температуре T , I_{at} – интенсивность атомного рассеяния (упругого и неупругого), I_{mol} – интенсивность молекулярного рассеяния, а I_{noise} – член, включающий в себя все неучтённые процессы (например, рассеяние от стенок прибора, или на остаточном газе в колонне). Поскольку информацию о структуре молекулы несёт только I_{mol} , а вычисление фоновой интенсивности $I_{\text{b}} = I_{\text{at}} + I_{\text{noise}}$ представляет собой весьма нетривиальную задачу, то рассматривают т.н. приведенные интенсивности молекулярного рассеяния $M(s)$ и $sM(s) = M(s) \cdot s$ [24, 65, 86]:

$$M(s) = \frac{I_{\text{mol}}(s)}{I_{\text{b}}(s)} = \frac{I_{\text{total}}(s)}{I_{\text{b}}(s)} - 1.$$

При получении кривой фона I_{b} для экспериментальных интенсивностей используют предположение о том, что единственный осциллирующий член в I_{total} – это I_{mol} . Обычно I_{b} получают одним из двух способов:

- она проводится вручную (“на глаз”);
- выбирается некоторый способ аналитического представления кривой (например, полином заданной степени), накладываются ограничивающие условия на гладкость, после чего искомая функция для фона уточняется при помощи метода наименьших квадратов (МНК) так, чтобы полученная $M(s)$ давала наилучшее согласие с модельной.

Теоретическая же модель для приведенной интенсивности молекулярного рассеяния даётся выражением [24, 65, 86]:

$$sM(s) = \sum_{n=1}^N \sum_{m=1, m \neq n}^N g_{nm}(s) \left\langle \frac{\sin(sr_{nm})}{r_{nm}} \right\rangle \quad (1.1)$$

где r – межатомное расстояние, $g_{nm}(s) \propto \frac{|f_n(s)||f_m(s)|\cos(\eta_n(s)-\eta_m(s))}{I_b(s)}$ – т.н. g -функция, характеризующая рассеивающую способность для пары атомов (т.е. фактически, она описывает “видимость” выбранной пары атомов на дифракционной картине). Для полужестких молекул (т.е. для колебаний, в которых применимо приближение малых колебаний) выражение 1.1 имеет хорошо известный вид [65, 86–88]:

$$sM(s) = \sum_{n=1}^N \sum_{m=1, m \neq n}^N \frac{g_{ij}(s)}{r_{a,ij}} \exp\left(-\frac{l_{ij}^2 s^2}{2}\right) \sin(sr_{a,ij} - s^3 \kappa_{ij}) , \quad (1.2)$$

где r_a, l, κ даются выражениями [87, 89]:

$$r_a = \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle^{-1} ,$$

$$l^2 = \langle r^2 \rangle - \langle r \rangle^2 ,$$

$$\kappa = \frac{1}{6} (\langle r^3 \rangle - 3\langle r \rangle \langle r^2 \rangle + 2\langle r \rangle^3) ,$$

а $\langle f \rangle = \int_0^\infty f(r)P(r)dr$, где $P(r)$ – распределение межатомных расстояний для выбранной пары атомов при температуре эксперимента. Стоит заметить, что выражение 1.2 представляет собой первые члены кумулянтного разложения $sM(s)$ по функции распределения $P(r)$, но существует также аналогичное представление $sM(s)$ в виде разложения по кумулянтам функции $P(r)/r$ [89]. Для r_a обычно используют аппроксимацию $r_a \approx r_g - \frac{l^2}{r_e}$, где r_e – равновесное расстояние между парой атомов, а $r_g = \langle r \rangle$ [89]. Это выражение весьма легко получить. Произвольное значение r может

быть представлено в виде: $r = r_e + \xi = r_e(1 + \xi/r_e)$, где ξ – сдвиг от равновесного значения длины связи (т.е. от значения в точке минимума поверхности потенциальной энергии, ППЭ). Поскольку мы предполагаем, что молекула полужесткая, то ξ/r_e является малой величиной. Далее:

$$\begin{aligned} r_a &= \frac{1}{\left\langle \frac{1}{r_e(1+\frac{\xi}{r_e})} \right\rangle} = \frac{r_e}{1 - \frac{1}{r_e} \langle \xi \rangle + \frac{1}{r_e^2} \langle \xi^2 \rangle + \dots} = \\ &= r_e \left(1 + \frac{1}{r_e} \langle \xi \rangle - \frac{1}{r_e^2} \langle \xi^2 \rangle + \frac{1}{r_e^2} \langle \xi \rangle^2 + o(\xi^2) \right) = \underbrace{r_e + \langle \xi \rangle}_{r_g} - \frac{\overbrace{\langle \xi^2 \rangle - \langle \xi \rangle^2}^{l^2}}{r_e} + o(\xi^2). \end{aligned}$$

1.4. Теоретическая модель молекулы

В задачах структурной ГЭ практически всегда рассматриваются молекулы в основном невырожденном электронном состоянии, хотя есть и исключения (см. обзор [88]). Для систем в невырожденном электронном состоянии хорошо применимо приближение Борна–Оппенгеймера, в результате чего гамильтониан для движения ядер имеет вид $\hat{H}_{\text{nuc1}} = \sum_{k=1}^N \frac{\hat{p}_k^2}{2m_k} + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$, где \mathbf{r}_k и $\hat{\mathbf{p}}_k$ – координата и сопряженный ей оператор импульса для k -го ядра в декартовых координатах, а V – электронная энергия при заданной конфигурации ядер [65, 90, 91]. Центр масс, как известно, точно отделяется, в результате чего остаётся решить задачу о вращениях и колебаниях молекул [90, 91]. Как и в других подобных задачах, для полужёстких молекул в ГЭ используется нулевое приближение жёсткого ротатора – гармонического осциллятора [65, 90, 91]. Для этого в равновесной геометрии (обозначаемой как r_e), являющейся точкой минимума ППЭ, делают следующие упрощения:

1. вращение и колебания отделяются друг от друга с помощью условий Экарта, в результате чего колебательно-вращательный гамильтониан записывается как $\hat{H}_{\text{vib-rot}} \approx \hat{H}_{\text{vib}} + \hat{H}_{\text{rot}}$ [90, 91];
2. для вращательного движения принимается приближение жесткого ротатора, гамильтониан которого имеет вид $\hat{H}_{\text{rot}} \approx \frac{\hbar^2}{2} \left(\hat{\mathbf{J}}^\dagger \mathbb{I}_e^{-1} \hat{\mathbf{J}} \right) = \sum_{\alpha=a,b,c} B_{e,\alpha} \hat{J}_\alpha^2$, где $\hat{\mathbf{J}}$ – оператор момента импульса, \mathbb{I}_e – тензор инерции молекулы в равновесной геометрии, а $B_{\alpha,e} = \frac{\hbar}{4\pi c I_{e,\alpha}}$ – вращательные постоянные, выражаемые через $I_{e,\alpha}$ (собственные значения тензора инерции) [90, 91];

3. для колебательных движений используется модель гармонических осцилляторов, т.е. потенциал представляется в виде $V \approx \sum_i \sum_j \left. \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right|_e (q_i - q_{e,i})(q_j - q_{e,j})$, где q_i координата, а индекс “ e ” обозначает, что данная величина получена в равновесной геометрии [90, 91].

Полученные независимые стационарные задачи $\hat{H}\psi = E\psi$ о вращении жесткого ротатора и малых гармонических колебаниях имеют известные аналитические или достаточно простые численные (имеется в виду задача о вращении асимметричного волчка) решения [65, 90, 91]. Все опущенные эффекты данной модели, т.е. колебательно-вращательные взаимодействия и ангармонические члены разложения ППЭ (как минимум, кубическое, квартичное силовые поля) и т.д., учитываются по теории возмущений [65, 90, 91]. Из полученных колебательно-вращательных уровней путём температурного усреднения можно вычислить наблюдаемые в ГЭ параметры r_g , l , r_a и κ для любой пары атомов [65, 89]. Чаще всего наблюдаемыми в экспериментах вращательной спектроскопии являются вращательные постоянные B_0 , т.е. вращательные постоянные, усреднённые по нулевому колебательному уровню [64]. Естественно, их можно получить в обсуждаемой модели по теории возмущений [92]. При расчёте всех этих параметров достаточно иметь только кубическое ангармоническое поле, поскольку влияние квартичного поля имеет существенно меньший порядок [65, 92]. Причиной этого является то, что параметры r_a , r_g , κ и B_0 являются результатом сдвига, связанного с несимметричностью колебаний ядер в различных направлениях. Гармонический и квартичный потенциалы симметричны относительно сдвигов ядер, и поэтому приводят к очень малым сдвигам от положений равновесия. Потенциал же из кубического силового поля антисимметричен относительно сдвигов, поэтому именно он и отвечает за смещение средних значений от равновесных. Данная модель способна также давать ангармонические колебательные спектры. Наиболее ходовой является модель колебательной теории возмущений 2-го порядка (VPT2) [92, 93]. В этом случае необходимо иметь как кубическое поле, так и полудиagonальные элементы квартичного поля, причём ненулевой вклад от кубического поля возникает во 2-м порядке теории возмущений, а от квартичного – в 1-м [92, 93]. Тем не менее, поскольку оба вклада имеют один порядок малости, в случае расчёта колебательных спектров необходимы и полудиagonальные элементы квартичного поля по нормальным координатам [93].

В случае присутствия в молекуле движений большой амплитуды (ДБА), например внутренних вращений или инверсий, приведенная выше модель перестаёт работать. Поэтому в подобных случаях приходится использовать более сложную модель, которая учитывает ДБА в явном виде [65, 90, 91]. Обычно между движениями малой амплитуды и ДБА существует энергетическая щель, которая позволяет использовать адиабатическое приближение для разделения этих видов колебаний. В результате волновые функции и матрицы плотности для колебаний записываются как $f(\mathbf{q}_{\text{LAM}}, \mathbf{q}_{\text{SAM}}) \approx f_{\text{LAM}}(\mathbf{q}_{\text{LAM}}) \cdot f_{\text{SAM}}(\mathbf{q}_{\text{SAM}}|\mathbf{q}_{\text{LAM}})$, где \mathbf{q}_{LAM} и \mathbf{q}_{SAM} – координаты ДБА и движений малой амплитуды соответственно, а вертикальная черта обозначает параметрическую зависимость. В результате различные наблюдаемые можно вычислять как [65, 94]:

$$\langle X(\mathbf{q}_{\text{LAM}}, \mathbf{q}_{\text{SAM}}) \rangle_{\mathbf{q}_{\text{LAM}}, \mathbf{q}_{\text{SAM}}} = \langle \underbrace{X_{\text{SAM}}(\mathbf{q}_{\text{LAM}})}_{\langle X(\mathbf{q}_{\text{LAM}}, \mathbf{q}_{\text{SAM}}) \rangle_{\mathbf{q}_{\text{SAM}}}} \rangle_{\mathbf{q}_{\text{LAM}}} .$$

Это, в частности, приводит к выражению для модели ДБА в ГЭ [65, 94]:

$$sM(s)_{\text{LAM}} = \langle sM(s, \mathbf{q}_{\text{LAM}})_{\text{SAM}} \rangle_{\mathbf{q}_{\text{LAM}}} = \int d\mathbf{q}_{\text{LAM}} \rho_{\text{LAM}}(\mathbf{q}_{\text{LAM}}) sM(s, \mathbf{q}_{\text{LAM}})_{\text{SAM}} ,$$

где $sM(s, \mathbf{q}_{\text{LAM}})_{\text{SAM}}$ даётся выражением 1.2, в котором r_a , l и κ зависят параметрически от \mathbf{q}_{LAM} . Поскольку температура ГЭ эксперимента обычно высока, причем существенно больше дебаевской температуры $\Theta = h\nu/k_B$ для ДБА, то плотность $\rho_{\text{LAM}}(\mathbf{q}_{\text{LAM}})$ хорошо описывается классическим больцмановским распределением $\rho_{\text{LAM}}(\mathbf{q}_{\text{LAM}}) \propto \exp\left(-\frac{V_{\text{LAM}}(\mathbf{q}_{\text{LAM}})}{k_B T}\right)$, где V_{LAM} – ППЭ для ДБА.

Стоит заметить, что в ГЭ модель, основанная на приближении движений малой амплитуды, носит название “статическая модель”. Если же ДБА учитываются в явном виде, как было указано выше, то подобная схема называется “динамическая модель”.

1.5. Представление о структурном анализе

1.5.1. Прямая и обратная структурные задачи

В ГЭ, как и в других экспериментальных методах исследования, можно сформулировать прямую и обратную задачу. Прямая задача в ГЭ – это построение теоретической кривой $sM^{(\text{theor})}(s)$ исходя из принятой модели молекулярной системы.

Обратная же задача, очевидно, это уточнение интересующих параметров по экспериментальным данным. При этом на каждой стадии уточнения приходится решать прямую задачу. В ГЭ обратная задача, обычно, имеет вид МНК [24, 65]:

$$\Phi_{\text{GED}} = \sum_i w_i (s_i M^{(\text{model})}(s_i)[\Xi] - s_i M^{(\text{exp})}(s_i))^2 \rightarrow \min, \quad (1.3)$$

где w_i – вес соответствующей экспериментальной точки $s_i M^{(\text{exp})}(s_i)$, а Ξ – некоторые варьируемые параметры. Получаемый результат зависит от того, что представляют из себя параметры Ξ . Существуют два предельных варианта структурного анализа в случае ГЭ:

- классический структурный анализ [65], $\Xi = \{r_a, l, \kappa\}$, т.е. параметры – это наблюдаемые величины, фигурирующие в уравнении 1.2;
- потенциальная методика [65, 95, 96], $\Xi = \{\mathbf{F}, \mathbf{Q}\}$, где \mathbf{F} – это энергетические параметры ППЭ (параметры аналитического представления потенциала, например, силовые постоянные), а \mathbf{Q} – геометрические параметры, на которых определена ППЭ (например, равновесная геометрия).

Рассмотрим для начала классический структурный анализ. Из параметров r_a можно получить оценку для r_g по формуле $r_g \approx r_a + l^2/r_e \approx r_a + l^2/r_a$ [25]. Но молекулярные структуры r_a и r_g (т.е. основанные на соответствующих параметрах) являются зависящими от температуры, а также геометрически несогласованными (т.е. структура оказывается искажённой из-за колебательных эффектов). Наиболее яркой иллюстрацией данного факта является эффект сокращения Морино-Бастиансена [97, 98]. Рассмотрим канонический пример: молекулу CS_2 . При $T = 288 \text{ K}$ $\angle_g(\text{SCS}) = 2 \arcsin\left(\frac{r_g(\text{C-S})}{2r_g(\text{S...S})}\right)$, рассчитанный из расстояний $r_g(\text{C-S})$ и $r_g(\text{S...S})$, составляет 173° , т.е. молекула будто бы оказывается не линейной, а угловой [75]. Дать теоретическую оценку данному эффекту достаточно легко. Рассмотрим расстояние $r(\text{S...S})$ в произвольный момент времени. По теореме косинусов оно даётся как

$$r(\text{S...S}) = \sqrt{r^2(\text{C-S}_1) + r^2(\text{C-S}_2) + 2r(\text{C-S}_1)r(\text{C-S}_2)\cos(\gamma)},$$

где $r(\text{C-S}_1) = r_e(\text{C-S}) + \xi_1$ и $r(\text{C-S}_2) = r_e(\text{C-S}) + \xi_2$ – длины связей в произвольный момент времени, ξ_1, ξ_2 – отклонение длин связей C–S от равновесного значения, а $\gamma = \pi - \angle(\text{SCS})$ – угол отклонения от линейной конфигурации. Координаты ξ_1, ξ_2 и

γ (обозначим их все вместе обобщённо как q) показывают сдвиг молекулы от равновесной конфигурации, а, поскольку рассматриваемая молекула достаточно жёсткая, то эти координаты являются малыми величинами. Тогда, используя разложение ряд Тейлора $\cos \gamma \approx 1 - \gamma^2/2 + \dots$ можно получить следующее выражение:

$$r(\text{S} \dots \text{S}) \approx 2r_e(\text{C} - \text{S}) \sqrt{1 + \frac{1}{r_e(\text{C} - \text{S})}(\xi_1 + \xi_2) + \frac{1}{4r_e^2(\text{C} - \text{S})}(\xi_1 + \xi_2)^2 - \frac{\gamma^2}{4} + \dots},$$

где под корнем оставлены только члены, не превосходящие q^2 . Применение к корню разложения в ряд Тейлора $\sqrt{1 + x^2} \approx 1 + x/2 - x^2/8 + \dots$ с сохранением членов вплоть до q^2 приводит к выражению:

$$r(\text{S} \dots \text{S}) \approx 2r_e(\text{C} - \text{S}) + \xi_1 + \xi_2 - \frac{r_e(\text{C} - \text{S})\gamma^2}{4} + \dots$$

Усреднив значения q^n по температуре, и учтя, что $\langle \xi_1 \rangle = \langle \xi_2 \rangle$ и $r_e(\text{C} - \text{S}) + \langle \xi_i \rangle = r_g(\text{C} - \text{S})$, легко получить:

$$r_g(\text{S} \dots \text{S}) = \langle r(\text{S} \dots \text{S}) \rangle \approx 2r_g(\text{C} - \text{S}) - \frac{r_e(\text{C} - \text{S})\langle \gamma^2 \rangle}{4} + \dots$$

Поскольку $r_e(\text{C} - \text{S})\langle \gamma^2 \rangle > 0$, то $r_g(\text{S} \dots \text{S}) < 2r_g(\text{C} - \text{S})$, что и соответствует эффекту сокращения. Другими словами, из-за деформационного колебания в молекуле, атомы серы в среднем оказываются ближе к друг другу, чем в линейной конфигурации (см. рис. 1.3). Таким образом, делать вывод о геометрии молекул из подобных средних геометрических структур (r_a и r_g) весьма проблематично. Чтобы решить эту проблему, были предложены различные эффективные геометрически согласованные структуры, отвечающие априорным предположениям (например, r_α [25] или r_{h1} [99, 100]). Для получения этих структур на основе спектроскопических или теоретических данных рассчитываются поправки $r_a - r_X$ или $r_g - r_X$, где X – выбранная эффективная структура, после чего вместо r_g или r_a уже варьируются геометрические параметры, отвечающие структуре r_X .

Потенциальная методика, напротив, исходит из того, что следует искать геометрически согласованную структуру, имеющую явный физический смысл: r_e -структуру (т.е. минимум на ППЭ, или в случае ДБА – набор опорных конфигураций, соответствующих r_e -структуре), а также энергетические характеристики ППЭ (т.е. элементы силовых полей и параметры ППЭ для ДБА) [65, 95]. Естественно, что при использовании потенциальной методики также рассчитываются поправки от r_e параметров

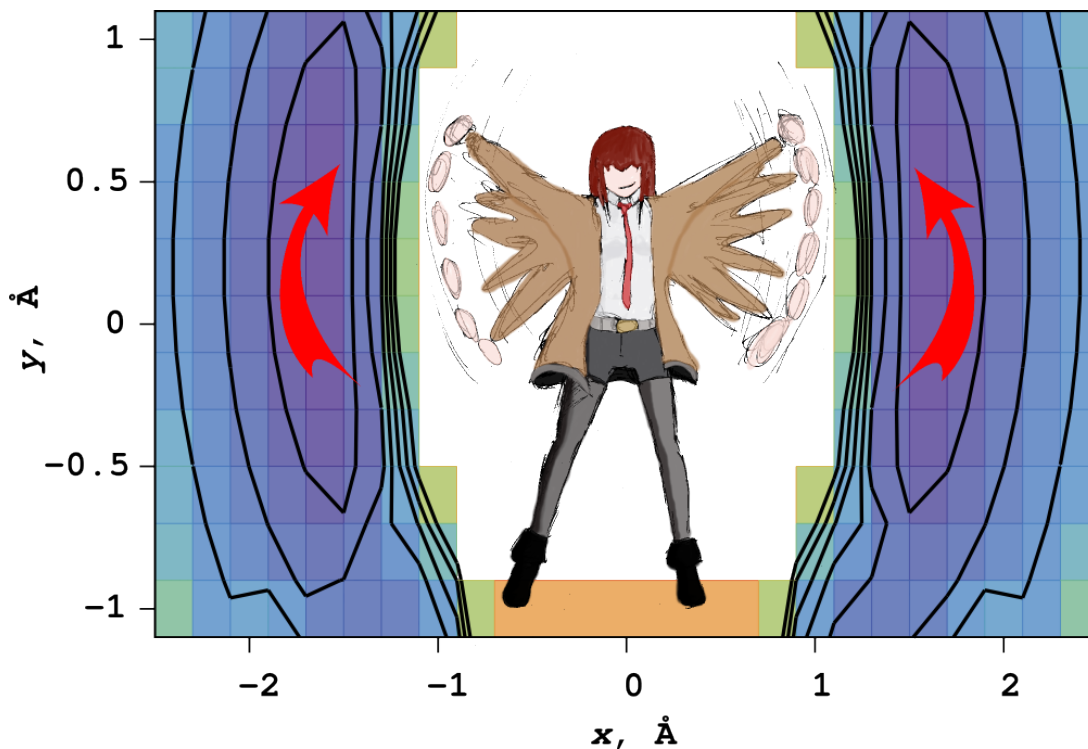


Рис. 1.3 Сечение ППЭ молекулы CS_2 в приближении $\text{BP86}/6\text{-}31\text{G}$ для ножничного и симметричного валентного колебаний. Молекула лежит в плоскости XOY , атом C зафиксирован в начале координат, а координаты атомов S – это $(-X, Y)$ и (X, Y) . Иллюстрация взята из работы [101].

из силового поля к наблюдаемым параметрам r_a , l , κ . Их можно вычислять как на каждом шаге оптимизации, так и один раз для начальной геометрии и ППЭ, т.к. эти поправки меняются незначительно, и погрешность от них меньше, чем от других систематических и случайных ошибок структурного анализа.

Между классическим структурным анализом и потенциальной методикой существует огромное множество промежуточных вариантов структурного анализа. Например, возможно оптимизировать r_e -структуру (при помощи соответствующих поправок $r_e - r_a$), искать коэффициенты параметризации ППЭ для ДБА, и при этом варьировать колебательные амплитуды l [85].

Структурный анализ можно проводить и только лишь на основе данных вращательной спектроскопии, тогда минимизироваться будет МНК-функционал, построенный на наблюдаемых вращательных постоянных $B_0^{(\text{exp})}$ [102]:

$$\Phi_{\text{MW}} = \sum_l w_l (B_{0,l}^{(\text{model})}[\mathbf{E}] - B_{0,l}^{(\text{exp})})^2 \rightarrow \min . \quad (1.4)$$

В этом случае аналогом классической методики будет поиск r_0 -структуры [18, 103, 104], а реализацией потенциальной методики – поиск r_e -геометрии, с использованием поправок $B_0 - B_e$ [19, 56, 102].

Естественно, наиболее качественные результаты будут получаться из совместного структурного анализа на основе данных ГЭ и вращательной спектроскопии:

$$\Phi_{\text{GED}}[\mathbf{F}, \mathbf{Q}] + \underbrace{\alpha_{\text{MW}} \sum_l w_l (B_{0,l}^{(\text{model})}[\mathbf{F}, \mathbf{Q}] - B_{0,l}^{(\text{exp})})^2}_{\Phi_{\text{MW}}} \rightarrow \min, \quad (1.5)$$

где Φ_{GED} даётся выражением 1.3, а α_{MW} – вес данных вращательной спектроскопии [105, 106]. Заметим, что проводить подобный анализ возможно только в рамках геометрически согласованной структуры, которую можно извлечь из обоих методов. Оптимальным выбором является r_e -структура, которая имеет явный физический смысл. Правда, методы ГЭ и вращательной спектроскопии наиболее чувствительны к изменению структуры, и слабо – к параметрам ППЭ, поэтому только на основе данных экспериментов определить что-то кроме колебательных амплитуд l или параметров ППЭ для ДБА удаётся очень редко. Чтобы обойти данную проблему была предложена обобщённая обратная структурная задача, в которой к ГЭ и вращательной спектроскопии добавляются данные ИК или КР колебательной спектроскопии в виде частот колебательных переходов $\{\nu_l^{(\text{exp})}\}_l$ [95, 107]:

$$\Phi_{\text{GED}}[\mathbf{F}, \mathbf{Q}] + \Phi_{\text{MW}}[\mathbf{F}, \mathbf{Q}] + \underbrace{\alpha_{\text{VSp}} \sum_l w_l (\nu_l^{(\text{model})}[\mathbf{F}, \mathbf{Q}] - \nu_l^{(\text{exp})})^2}_{\Phi_{\text{VSp}}} \rightarrow \min. \quad (1.6)$$

1.5.2. Некорректность обратной структурной задачи

Уже для относительно малых молекул задача определения всех параметров модели может становиться некорректно поставленной, т.е. не удовлетворяет хотя бы одному из следующих требований (по Адамару) [65, 89]:

- решение существует (постановка задачи в форме МНК гарантирует существование решения [65]);
- решение единственно;
- решение устойчиво относительно малых изменений во входных данных.

В практике структурного анализа используются два подхода для того, чтобы сделать задачу корректно поставленной:

- уменьшение числа варьируемых параметров путём фиксации некоторых из них, а также разностей между похожими параметрами, на теоретических значениях (т.н. molecular orbital constrained electron diffraction, MOCED) [108];
- регуляризация по теоретически рассчитанным геометрическим параметрам [65, 89, 109–111].

Регуляризация производится путём добавления штрафного функционала к задачам 1.3, 1.4 или 1.6. В результате обратная задача приобретает следующий вид [65, 111]:

$$\Phi_{\text{exp.}} + \lambda_{\text{reg}} \underbrace{\sum_j w_j (q_j - q_j^{\text{QC}})^2}_{Q_{\text{QC}}} \rightarrow \min, \quad (1.7)$$

где $\Phi_{\text{exp.}}$ – функционал, содержащий экспериментальные данные, λ_{reg} – параметр регуляризации, $q_j \in \mathbf{Q}$ – уточняемый геометрический параметр, q_j^{QC} – его значение, полученное из квантово-химического расчёта. Выбор параметра регуляризации проводится при помощи некоторого критерия [65, 89]. Т.о. и MOCED и регуляризация используют квантово-химические расчёты для интерпретации экспериментальных данных, что делает структуры, получаемые с помощью этих методов, не чисто экспериментальными, а полуэкспериментальными (т.е. с примесью теории).

В данной работе для большинства молекул было необходимо использование того или иного метода борьбы с некорректностью обратной задачи. В случае нитробензола использовался метод MOCED, т.к. некоторые параметры плохо разделялись, несмотря на обилие экспериментальных данных. Для пиразинамида и двух галогензамещённых карборанов использовался метод регуляризации. В случае гистамина использовалась комбинация MOCED и регуляризации. 1,3,5-тринитробензол оказался единственной молекулой, для которой обратная задача оказалась корректно поставленной. Это связано с тем, что данная молекула является очень симметричной и имеет малое число независимых геометрических параметров.

1.5.2.1. Критерии выбора параметра регуляризации

Физический смысл параметра регуляризации λ_{reg} при решении обратной задачи по методу регуляризации Тихонова – это вес априорной теоретической информации в получаемом результате. Соответственно, возникает проблема получения конкретного значения λ_{reg} , с которым и будет получено окончательное решение обратной задачи. Данная проблема решается в виде различных критериев выбора [65, 89], при этом используется следующая информация:

- оценка зашумлённости экспериментальных данных (**A**),
- минимальные значения функционалов $\Phi_{\text{exp.}}$ и Q_{QC} при различных значениях λ_{reg} (**B**).

Критерии выбора параметра регуляризации можно разделить на три категории, в соответствии с тем, что именно из данных численных значений используется для поиска λ_{reg} [112]:

1. априорные, т.е. используется только **A**,
2. эвристические, т.е. используется только **B**,
3. апостериорные, т.е. используется и **A** и **B**.

Естественно, что наиболее качественные критерии являются апостериорными. Одним из наиболее признанных критериев выбора λ_{reg} является т.н. обобщенный принцип невязки [65, 89], относящийся к апостериорным критериям. Но поскольку получение численной оценки для шума в экспериментальных данных ГЭ является весьма нетривиальной проблемой, то в данной работе применялся более простой эвристический критерий выбора λ_{reg} . Параметр регуляризации выбирался как решение задачи [59]:

$$\ln^2 \left(\frac{\Phi_{\text{exp.}}^{\min}(\lambda_{\text{reg}})}{\lambda_{\text{reg}} Q_{\text{QC}}^{\min}(\lambda_{\text{reg}})} \right) \rightarrow \min ,$$

где индекс “min” обозначает то, что значения функционалов $\Phi_{\text{exp.}}$ и Q_{QC} получены из решения задачи 1.7 при заданном значении λ_{reg} . Данная методика является модификацией эвристического критерия, предложенного в работе [113].

1.5.3. Количество экспериментальной информации в получаемых геометрических параметрах и исправленные погрешности

Результаты, изложенные в данном разделе, были опубликованы в статье [59].

1.5.3.1. Общий подход к задаче

Поскольку, чаще всего в результатах структурного анализа содержится вклад чисто теоретической информации, то было бы весьма интересно оценить вклад экспериментальных и теоретических данных в уточнённых параметрах. В случае регуляризации это оказывается достаточно легко сделать. Рассмотрим общий случай МНК-минимизации по нескольким наборам экспериментальных и/или теоретических данных:

$$\Phi(\Xi) = \sum_i \Phi_i(\Xi) \rightarrow \min ,$$

где Φ_i функционал невязки для набора экспериментальных данных $\{q_i\}$, имеющий вид: $\Phi_i = \alpha_i \sum_{k_i} \gamma_{k_i} (q_{k_i}^{model}(\Xi) - q_{k_i}^{exp})^2$, где γ_{k_i} – вес экспериментальной точки q_{k_i} , α_i – вес набора данных $\{q_i\}$, а Ξ – набор уточняемых параметров. Очевидно, что задачи 1.5, 1.6 и 1.7 являются частными случаями данной модели. Нашей целью является нахождение некой функции w , которая бы описывала вклад от набора $\{q_i\}$ в уточнённых параметрах Ξ_{min} . Естественным требованием для этой функции является изменение значения w_i для набора $\{q_i\}$ в диапазоне от 0 до 1 включительно, где значение равное 0 означает отсутствие вклада, а равное 1 означает, что параметр целиком получен из набора данных $\{q_i\}$. Логичным следствием этого требования является: $\sum_i w_i = 1$. Рассмотрим функционал $\Phi(\Xi)$ вдоль ξ , одного из параметров, входящих в набор Ξ . Данное действие предполагает, что параметр ξ слабо коррелирован с остальными параметрами, входящими в Ξ . Пусть функционал $\Phi(\Xi)$ минимизирован и может быть представлен в окрестности ξ_{min} в виде ряда Тейлора:

$$\Phi \approx \sum_i \left(\underbrace{a_i^{(0)}}_{\Phi_i^{min}} + \underbrace{a_i^{(1)}}_{\left. \frac{\partial \Phi_i}{\partial \xi} \right|_{min}} (\xi - \xi^{min}) + \frac{1}{2} \underbrace{a_i^{(2)}}_{\left. \frac{\partial^2 \Phi_i}{\partial \xi^2} \right|_{min}} (\xi - \xi^{min})^2 + \dots \right) , \quad (1.8)$$

где нижний индекс “min” обозначает, что величина взята в точке минимума функционала $\Phi(\Xi)$. Следуя интерпретации метода МНК как минимизации χ^2 [114], со-

поставим с каждым из функционалов Φ и Φ_i распределение p и p_i по правилу $\Phi = -\ln(p) + c$, $\Phi_i = -\ln(p_i) + c_i$ где c и c_i – некие постоянные. Очевидно, что $p \propto \prod_i p_i$. Представление функционалов в виде рядов Тейлора до квадратичных членов приводит к тому, что распределения p и p_i становятся гауссовскими относительно ξ : $p_i = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_i}} \exp\left(-\frac{(\xi-\mu_i)^2}{2\sigma_i^2}\right)$, где $\sigma_i^2 = \frac{1}{a_i^{(2)}}$, $\mu_i = -\frac{a_i^{(1)}}{a_i^{(2)}}$ (для p всё аналогично). Интуитивно понятный способ введения функции w_i – введение его как степени близости распределения p_i к p . Сделать это можно различными способами, и два из них приведены ниже.

1.5.3.2. Функция веса экспериментальных данных $w^{(\sigma)}$

Самым простым вариантом введения w_i для гауссовских распределений является их введение через дисперсии распределений. Достаточно легко показать для p и p_i , что $\frac{1}{\sigma^2} = \sum_i \frac{1}{\sigma_i^2}$. Из этой формулы видно, что $\sigma^2 \leq \sigma_i^2 \forall i$. Тогда весьма логичным кажется определение w_i через эти дисперсии следующим образом:

$$w_i^\sigma = \frac{\sigma^2}{\sigma_i^2} = \frac{a_i^{(2)}}{\sum_j a_j^{(2)}} = \frac{a_i^{(2)}}{a^{(2)}} . \quad (1.9)$$

Легко проверить, что функция w_i^σ удовлетворяет требованиям к функции w . Смысл выражения 1.9 понятен: в точке минимума вторые производные определяют то, насколько быстро растет значение соответствующего функционала. Чем меньше вторая производная, тем меньше будет меняться значение соответствующего функционала при изменении параметра ξ . Соответственно, относительный вклад второй производной $a_i^{(2)}$ в суммарную производную $a^{(2)}$ показывает “чувствительность” экспериментальных данных $\{q_i\}$ к ξ . Но стоит заметить недостаток подобного определения. Несмотря на то, что в точке минимума функционала Φ выполняется равенство $a^{(1)} = 0$, сказать то же самое о $a_i^{(1)}$ нельзя. Поэтому хотелось бы, чтобы первые производные также присутствовали в выражении для w .

1.5.3.3. Функция веса экспериментальных данных $w^{(K-L)}$

Одним из возможных способов введения расстояния между распределениями является расстояние Кульбака-Лейблера: [115, 116]

$$J(f_1, f_2) = \int_{\mathbf{x}} f_1 \ln\left(\frac{f_2}{f_1}\right) dx + \int_{\mathbf{x}} f_2 \ln\left(\frac{f_1}{f_2}\right) dx ,$$

где f_1 и f_2 – некоторые функции распределений, $x \in \mathbf{X}$ – случайная величина, \mathbf{X} – область определения. Известно, что $J \geq 0$ и $J(f_1, f_2) = J(f_2, f_1)$. Расстояние Кульбака-Лейблера является мерой схожести распределений f_1 и f_2 : чем более они похожи, тем ближе $J(f_1, f_2)$ к 0. В случае гауссовских распределений p и p_i $J(p_i, p)$ будет иметь вид: [116]

$$J(p_i, p) = \frac{1}{2} \left((\mu_i - \mu)^2 \left(\frac{1}{\sigma_i^2} + \frac{1}{\sigma^2} \right) + \frac{\sigma_i^2}{\sigma^2} + \frac{\sigma^2}{\sigma_i^2} - 2 \right) .$$

Это же выражение можно выразить через производные функционалов Φ и Φ_i :

$$J(p_i, p) = \frac{1}{2} \left(\left(\frac{a_i^{(1)}}{a_i^{(2)}} - \frac{a^{(1)}}{a^{(2)}} \right)^2 \left(a_i^{(2)} + a^{(2)} \right) + \frac{a^{(2)}}{a_i^{(2)}} + \frac{a_i^{(2)}}{a^{(2)}} - 2 \right) .$$

Наиболее простым способом ввести функцию w является следующий:

$$w_i^{(K-L)} = \frac{\frac{1}{J(p_i, p)}}{\sum_j \frac{1}{J(p_j, p)}} = \frac{1}{1 + J(p_i, p) \sum_{j \neq i} \frac{1}{J(p_j, p)}} . \quad (1.10)$$

Данное выражение также, как и w^σ , удовлетворяет требованиям к функции w , но при этом включает в себя и первые производные. Стоит заметить, что $w_i^{(K-L)} \rightarrow 1$ при $J(p_i, p) \rightarrow 0$, но при $J(p_i, p) = 0$ (т.е. когда только данные $\{q_i\}$ определяют параметр ξ) выражение 1.10 не определено. Поэтому для этого частного случая необходимо вручную доопределить это значение на значении соответствующего предела. Аналогичная ситуация возникает в случае, если функционал Φ_i не зависит от координаты ξ : $J(p_i, p) \rightarrow \infty$ при $a_i^{(2)} \rightarrow 0$ (а $w_i^{(K-L)} \rightarrow 0$), но при $a_i^{(2)} = 0$ выражение $J(p_i, p)$ не определено. Соответственно, в этом случае тоже необходимо доопределить выражение $w_i^{(K-L)} = 1$ вручную. Очень важным является учитывать эти особенности при численных расчетах $w^{(K-L)}$. Интересным является тот факт, что w^σ лишена подобных проблем.

1.5.3.4. Исправленные погрешности параметров σ_{exp}

При решении обратных задач ГЭ и колебательной спектроскопии часто возникает проблема, что погрешности геометрических параметров, получаемые из метода наименьших квадратов, сильно занижены. Основной источник этой проблемы в том, что в уточняемую модель обычно привносятся некоторые предположения или ограничения, берущиеся обычно из квантово-химических расчетов. Это необходимо, чтобы сделать обратную структурную задачу корректно поставленной, поскольку

чисто экспериментальных данных чаще всего недостаточно, чтобы корректно определить все геометрические параметры молекулы. Вследствие такого занижения погрешностей некоторым кажется, что геометрии молекул получаются с очень высокой точностью, что на самом деле не так. Подобное заблуждение может приводить к неправильной интерпретации данных при последующем использовании. К счастью, методология, описанная в разделе 1.5.3.1., может быть использована для построения метода, учитывающего влияние привнесенных теоретических предположений в случае использования метода регуляризации Тихонова [65].

Пусть решается обратная задача по нескольким наборам экспериментальных данных, регуляризируемая при помощи теоретически рассчитанных значений $\xi_k^{(\text{calc})} \in \Xi^{(\text{calc})}$ [65]:

$$\Phi(\Xi) = \sum_i \Phi_i(\Xi) + \lambda \underbrace{\sum_{k=1}^M \gamma_k (\xi_k - \xi_k^{(\text{calc})})^2}_{\Phi_{\text{reg}}} \rightarrow \min ,$$

где λ – параметр регуляризации. Как это было указано в разделе 1.5.3.2., формальная погрешность МНК процедуры будет дана как: $\frac{1}{\sigma_{\text{LSQ}}^2} = \sum_i \frac{1}{\sigma_i^2} + \frac{1}{\sigma_{\text{reg}}^2}$. Поскольку для уточненного параметра ξ_k его формальная погрешность $\sigma_{\text{reg}}^2 = \left(\frac{\partial^2 \Phi_{\text{reg}}}{\partial \xi_k^2} \right)^{-1} = \frac{1}{2\lambda\gamma_k}$ [24], то при увеличении веса экспериментальных данных ($\lambda \rightarrow \infty$), формальная погрешность определения ξ_k (σ_{LSQ}^2) будет стремиться к 0, причем равномерно для всех параметров. По аналогии ясно, что чисто экспериментальная погрешность должна даваться соотношением $\frac{1}{\sigma_{\text{exp}}^2} = \sum_i \frac{1}{\sigma_i^2} = \frac{1}{\sigma_{\text{LSQ}}^2} - \frac{1}{\sigma_{\text{reg}}^2}$. Это приводит нас к следующей формуле:

$$\sigma_{\text{exp}}^2 = \frac{\sigma_{\text{LSQ}}^2}{1 - w_{\text{reg}}^{(\sigma)}} , \quad (1.11)$$

причём из неё очевидно, что $\sigma_{\text{exp}} \geq \sigma_{\text{LSQ}}$.

1.5.3.5. Определение величин w и σ_{exp} для зависимых параметров

В приведенных выше формулах мы пользовались тем, что наши функционалы Φ и Φ_i явно зависели от соответствующих параметров $\Xi = (\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_M)$. Но что, если нас интересует некий параметр ζ , который явным образом не минимизировался, но зависит от параметров Ξ . Весьма логичным кажется использовать все те же формулы для $w^{(\sigma)}$, $w^{(\text{K-L})}$ и σ_{exp} (т.е. 1.9, 1.10 и 1.11, соответственно), использовав производные $\frac{\partial^n \Phi_i}{\partial \zeta^n} \Big|_{\text{min}}$ и $\frac{\partial^n \Phi}{\partial \zeta^n} \Big|_{\text{min}}$. Их легко посчитать по формулам дифференцирования сложной

функции:

$$\frac{\partial \Phi_i}{\partial \zeta} \Big|_{\min} = \sum_{k=1}^M \frac{\partial \Phi_i}{\partial \xi_k} \Big|_{\min} \cdot \frac{\partial \xi_k}{\partial \zeta} \Big|_{\min}$$

$$\frac{\partial^2 \Phi_i}{\partial \zeta^2} \Big|_{\min} = \sum_{k=1}^M \sum_{l=1}^M \frac{\partial^2 \Phi_i}{\partial \xi_k \partial \xi_l} \Big|_{\min} \cdot \frac{\partial \xi_k}{\partial \zeta} \Big|_{\min} \cdot \frac{\partial \xi_l}{\partial \zeta} \Big|_{\min} + \sum_{k=1}^M \frac{\partial \Phi_i}{\partial \xi_k} \Big|_{\min} \cdot \frac{\partial^2 \xi_k}{\partial \zeta^2} \Big|_{\min}.$$

Из анализа решений колебательной задачи во внутренних линейризованных и криволинейных координатах известно, что для внутренних координат с хорошей степенью точности выполняется линейное приближение. Таким образом, для них оказывается возможным применять упрощенную формулу для вторых производных:

$$\frac{\partial^2 \Phi_i}{\partial \zeta^2} \Big|_{\min} \approx \sum_{k=1}^M \sum_{l=1}^M \frac{\partial^2 \Phi_i}{\partial \xi_k \partial \xi_l} \Big|_{\min} \cdot \frac{\partial \xi_k}{\partial \zeta} \Big|_{\min} \cdot \frac{\partial \xi_l}{\partial \zeta} \Big|_{\min}.$$

1.5.3.6. Проверка применимости методологии

Методика, описанная в разделах 1.5.3.1., 1.5.3.2., 1.5.3.3., 1.5.3.4. и 1.5.3.5. была успешно реализована к.х.н. Ю.В. Вишневым в коде программы UNEX. Для проверки применимости выведенных формул была выбрана молекула пиразинамида (см. рис. 1.4), более подробно о получении её структуры будет рассказано в разделе 4.1.. Она достаточно большая и несимметричная, поэтому её структуру невозможно установить только из данных ГЭ. Помимо этого, она является жесткой, т.е. различные эффекты от ДБА не будут мешать при анализе результатов. Для простоты ограничимся анализом пяти параметров (см. рис. 1.4): двух связей и трех углов. Начнём со связей. Как известно, “видимость” выбранной пары атомов в ГЭ характеризуется их g -функцией [86]. В нулевом приближении $g_{ij} \propto Z_i Z_j$, где индексы i, j нумеруют атомы, а Z – заряд ядра [24, 86]. Расстояния с водородом (в частности, химические связи) будут существенно хуже видны в экспериментальных данных ГЭ, чем расстояния между атомами дальше 1-го периода. Исходя из этого, связи Х–Н должны в большей степени определяться теоретическими данными, чем экспериментальными. Это и видно из анализа величин $w^{(\sigma)}$ и $w^{(K-L)}$ для следующих длин связей:

1. С–С между амидной группой и пиразином
2. С–Н, ближайшая к амидной группе .

В первом случае значение w для обеих моделей существенно больше, чем во втором. Причем, поскольку величины $w^{(K-L)}$ сильнее различаются, чем $w^{(\sigma)}$, то модель

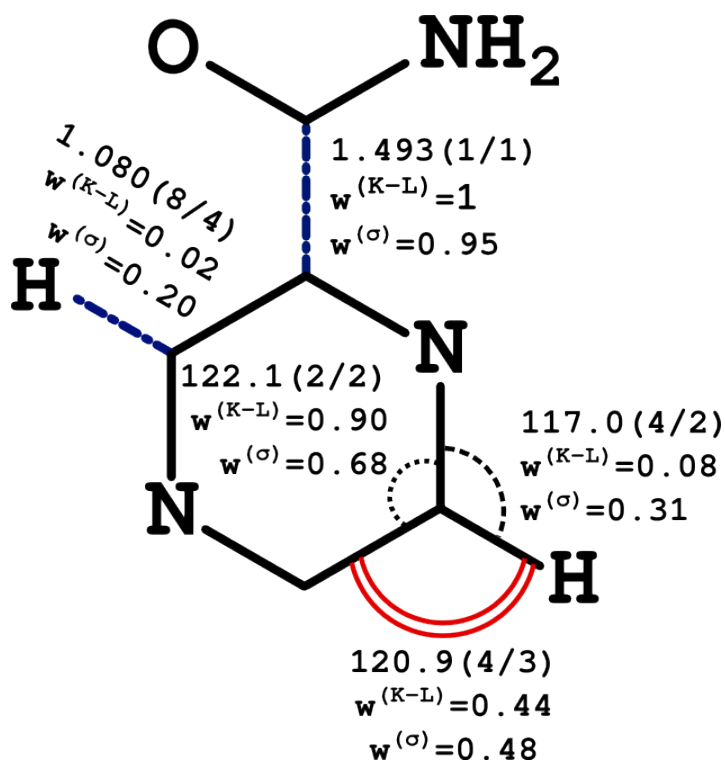


Рис. 1.4 Избранные параметры пиразинамида. Величины w соответствуют содержанию экспериментальных данных ГЭ в уточненном параметре. В скобочках через косую черту (/) указаны σ_{exp} и σ_{LSQ} для выбранного параметра, соответственно.

$w^{(K-L)}$ выглядит более чувствительной к изменению соотношения экспериментальной и теоретической информации в уточненных параметрах. Но оба варианта расчета w демонстрируют данный факт, широко известный в сообществе электронографистов. Сравнение σ_{exp} показывает, что погрешность определения связи С–С существенно ниже, чем для С–Н, что в целом согласуется с теми же самыми представлениям.

Аналогичные выводы можно сделать из анализа валентных углов $\angle(\text{NCH})$, $\angle(\text{CCH})$ и $\angle(\text{NCC})$ (см. рис. 1.4). Молекула пиразинамида плоская, поэтому один из этих углов является зависимым параметром. В данном случае это $\angle(\text{CCH})$. Как и в случае с длинами связи, параметр, содержащий водород, будет хуже виден из экспериментальных данных, следовательно, теоретической информации в уточненной величине должно быть больше. Это и видно из анализа w для $\angle(\text{NCH})$ и $\angle(\text{NCC})$: в первом случае вклад от эксперимента существенно ниже, чем во втором. Параметр $\angle(\text{CCH})$ является зависимым, и для него $w(\angle(\text{CCH})) \approx \frac{w(\angle(\text{NCH})) + w(\angle(\text{NCC}))}{2}$, что весьма логично, т.к. он определяется в равной степени обоими этими углами. Но весьма интересным

в случае этих углов является сравнение σ_{exp} и σ_{LSQ} . Если смотреть на σ_{LSQ} , кажется, что независимо варьируемые параметры $\angle(\text{NCH})$ и $\angle(\text{NCC})$ определяются с одинаковой точностью, а зависимый параметр $\angle(\text{CCH})$ определяется менее точно. Но σ_{exp} явно демонстрирует, что параметры для углов, включающих атом водорода, $\angle(\text{CCH})$ и $\angle(\text{NCH})$ определяются с одинаковой точностью, которая существенно ниже, чем для не включающего водород $\angle(\text{NCC})$. Этот результат согласуется с априорными ожиданиями, построенными из физических соображений.

Подводя итоги, можно сказать, что и $w^{(\text{K-L})}$, $w^{(\sigma)}$, а также σ_{exp} действительно качественно и количественно демонстрируют давно известные факты о соотношении вклада эксперимента и теории в уточняемые параметры и о точности определения этих параметров. Но, $w^{(\text{K-L})}$ является несколько более сложной и теоретически понятной моделью, обладающей большей чувствительностью, чем $w^{(\sigma)}$. Вследствие этого именно $w^{(\text{K-L})}$ рекомендуется нами к использованию. $w^{(\sigma)}$ же оказывается величиной, необходимой для расчета σ_{exp} .

1.5.4. Представление результатов структурного анализа методом газовой электронографии

Важным аспектом в структурном анализе по данным ГЭ является представление результатов, показывающее качество модели. Численным индикатором согласия эксперимента и уточнённой модели является структурный R -фактор (R_f) [86]:

$$R_f = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^M (s_k M_{exp}(s_k) - a \cdot s_k M_{theor}(s_k))^2}{\sum_{k=1}^M s_k M_{exp}^2(s_k)}} \cdot 100\% ,$$

где a – масштабирующий множитель для $sM(s)$, который уточняется при МНК минимизации. Визуализация результатов обычно проводится с использованием функции радиального распределения $f(r)$ [24, 86]:

$$f(r) = \int_0^{\infty} sM(s) \sin(sr) \exp(-b \cdot s^2) ds .$$

Очевидно, что данная функция есть синус-преобразование Фурье приведённой интенсивности молекулярного рассеяния $sM(s)$ с Гауссовой оконной функцией (параметр b регулирует ширину окна). Физический смысл данной кривой – это сумма распределений $P(r)/r$ всех межатомных расстояний, где вклад каждой пары атомов нормирован на её рассеивающую способность.

1.5.5. Программное обеспечение для газовой электронографии

1.5.5.1. Общий обзор

В ГЭ сообществе существует достаточно большое количество оригинального программного обеспечения (ПО). К сожалению, достаточно часто ПО, разработанное в какой-нибудь научной группе, используется только в ней же. Поэтому в данном разделе будет дано краткое описание возможностей программ и программных пакетов, с которыми автор данной работы встретился на практике. Целью этого обзора является систематизация возможностей и применимости ПО для ГЭ, что, возможно, позволит другим исследователям более эффективно изучать структуры свободных молекул. Список ПО, который будет здесь рассмотрен, а также общий обзор возможностей соответствующих программ, дан в таблице 1.1. Более подробное рассмотрение некоторых моментов для этих программ дано в следующих подразделах. Стоит заметить, что работа почти со всеми программами происходит из командной строки. Если же программа имеет графический интерфейс пользователя, то это будет особо отмечено при её описании. К сожалению, автору практически не знакомы программы, разработанные в Ивановской группе электронографии в ИГХТУ, а также в Английской школе ГЭ, сейчас используемые в Йоркском университете (Великобритания) в группе Дерека Ванна (Dr. Derek Wann) и в университете Кентербери (Новая Зеландия) в группе Сары Мастерс (Dr. Sarah Masters). Поэтому они (за исключением VibModule и MDVibCorr) останутся без рассмотрения, в частности программы для структурного анализа KCED и Ed@Ed.

1.5.5.2. Shrink и VibModule

Shrink

Одной из наиболее общеизвестных в современном научном сообществе структурной ГЭ является программа к.х.н. В.А. Сипачёва Shrink [99, 100, 117, 118]. Данное ПО написано на языке Fortran, а большинство версий скомпилировано под систему Windows (в системе Linux при запуске в программе Wine проблем не обнаружено). Shrink способен работать как в избыточных/неизбыточных естественных координатах, так и в неизбыточных координатах локальной симметрии. Программа умеет

Таблица 1.1 Возможности различного ПО для ГЭ. Знаки “✓”/“✗” обозначают применимость/неприменимость ПО для данной цели, соответственно.

	Shrink	VibModule	MDVibCor	Qassandra	EIDiff	Large	Plate	UNEX
Первичная обработка дифракционных картин ГЭ ^a	✗	✗	✗	✗	✗	✗	✓	✓
l	✓ _{6,2,3}	✓ _{6,2}	✓ _в	✓ _в	✓ _{6,1,2,3,4}	✓ _{6,1,2,3,4}	✗	✗
Вычисление $r_{h1} - r_a$	✓ _{6,2,3}	✓ _{6,2}	✗	✗	✓ _{6,2,4}	✓ _{6,2,4}	✗	✗
колебательных параметров	✓ _{6,2,3}	✓ _{6,2}	✓ _в	✓ _в	✓ _{6,1,2,3,4}	✓ _{6,1,2,3,4}	✗	✗
κ	✗	✗	✓ _в	✓ _в	✓ _{6,1,2,3,4}	✓ _{6,1,2,3,4}	✗	✗
$V_e - B_0$	✓ _{6,2,3}	✗	✗	✗	✓ _{6,1,2,3,4}	✓ _{6,1,2,3,4}	✗	✗
Решение ГЭ	✗	✗	✗	✗	✓ _г	✓ _д	✗	✓ _{г,д}
обратной задачи вращ. сп.	✗	✗	✗	✗	✓ _г	✓ _д	✗	✓ _г
по данным кол. сп.	✗	✗	✗	✗	✓ _г	✓ _г	✗	✗

^a – получение интенсивности рассеяния $I(s)$ и определение длины волны электронов λ .

б – по квадратичным и кубическим полям.

1 – во внутренних линеаризованных координатах.

2 – во внутренних криволинейных координатах.

3 – в декартовых координатах.

4 – с поддержкой координат локальной симметрии.

в – из траекторий МД.

г – в статической модели с поддержкой нескольких конформеров.

д – в динамической модели.

считать амплитуды l и поправки $r_a - r_e$ и $B_0 - B_e$, а также она является наиболее популярной реализацией оригинальных поправок $r_a - r_{h1}$. Последние версии программы способны также считать и параметры асимметрии κ , но эти возможности не являются хорошо задокументированными и протестированными. Вычисления всех перечисленных величин проводятся только в криволинейных координатах. Стоит обратить внимание, что старые версии содержат ошибку [100], поэтому использовать эти версии в исследованиях не рекомендуется.

Входной файл для Shrink-a имеет строгий формат. Для конвертации выходных файлов квантово-химических пакетов Gaussian и Firefly (PC GAMESS) существуют программы GenShr (для Windows) и Q2Shrink [119] (для Linux, скрипт на языке Python). Квадратичные и кубические поля содержатся в отдельных файлах с расширениями *.ffc, *.fc1 (квадратичное поле в декартовых и внутренних координатах) и *sss и *ss1 (кубическое поле в декартовых и внутренних координатах).

VibModule

Программа VibModule [120], написанная на языке C к.х.н. Ю.А. Жабановым является новой реализацией программы Shrink. Данное ПО является частью разрабатываемого к.х.н. Ю.В. Вишневым проекта UNEX2 [121], в частности оно использует некоторые библиотеки этого проекта, в т.ч. и математические (UML). Использование этих библиотек, в частности, существенно ускоряет расчёты. Код VibModule и скомпилированные версии для Windows и Linux доступны в свободном доступе по адресу <https://sourceforge.net/projects/edsoftware/files/VibModule/> (под лицензией GPLv2), а руководство по использованию – на странице <http://molwiki.org/wiki/VibModule>. VibModule способен рассчитывать амплитуды l и поправки $r_e - r_a$ и $r_e - r_{h1}$, и как и Shrink, только в криволинейных координатах. Но, в отличие от Shrink он способен использовать только избыточные/неизбыточные естественные внутренние координаты (т.е. нет координат локальной симметрии). Программа VibModule способна читать входные файлы для Shrink-a, но она также имеет свой собственный формат входных файлов, позволяющих удобно менять опции и формат выходного файла. Помимо этого, в неё встроен генератор внутренних координат, который позволяет использовать напрямую выходные файлы квантово-химических пакетов

Gaussian, Firefly и GAMESS US (в т.ч. и доступные в нём кубические поля). Ещё одним положительным моментом VibModule является формат выходного файла, в котором печатаются данные для термов, которые напрямую могут быть использованы некоторыми программами для структурного анализа (КСЕД-ом, используемым группой в ИГХТУ, и программой UNEX).

1.5.5.3. MDVibCorr и Qassandra

MDVibCorr является первым ПО, предназначенным для получения колебательных параметров l , $r_e - r_a$ и κ из молекулярно-динамических (МД) траекторий. Именно оно и было использовано в первых работах, посвящённых применению МД в ГЭ [87]. MDVibCorr написан к.х.н. А.В. Захаровым на языке C++ с использованием библиотеки GSL (GNU Scientific Library) и этот код (а также Makefile для компиляции) доступен по адресу <https://github.com/Alexander-Z/MDVibCorr> по лицензией GPLv2. Данная программа способна обрабатывать как обычные траектории МД симуляций, так и множество траекторий, получаемых из расчетов МД в варианте интеграла по траекториям. У данного ПО есть две важные особенности, связанные с его алгоритмом работы. В качестве равновесной геометрии при расчёте поправок $r_e - r_a$ используется первая по очереди геометрия в первой доступной траектории, а совсем не те координаты, которые может задать пользователь. Вторая особенность связана с расчётом параметров κ . Вместо явной формулы $\kappa = \frac{1}{6} (\langle r^3 \rangle - 3\langle r \rangle \langle r^2 \rangle + 2\langle r \rangle^3)$ используется известное приближение, получаемое для осциллятора Морзе: $\kappa = a_{\text{Морзе}} l^4 / 6$, где $a_{\text{Морзе}}$ – параметр из потенциала Морзе $V(r) = D_e (1 - \exp(-a_{\text{Морзе}}(r - r_e)))^2$ [87]. Для оценки этого параметра рассчитывается функция распределения межатомных расстояний в МД траектории $P(r)$, а после происходит подгонка этого параметра по МНК с помощью формулы $V(r) = -k_B T (\ln P(r) - \ln P(r_e))$. Стоит также заметить, что эта процедура не является стабильной.

С учётом особенностей программы MDVibCorr для обработки МД траекторий на языке C была написана программа Qassandra (QuAntum corrections for claSSical pArameters for gas electroN DiffRAction) [122]. В ней были впервые реализованы квантовые поправки к классическим параметрам [122]. Как и MDVibCorr, она способна обрабатывать в т.ч. и МД симуляции в варианте интеграла по траекториям. Код Qassandra и исполняемые файлы, скомпилированные для систем Windows и Linux,

доступны в свободном доступе в сети “Интернет” по адресу <https://sourceforge.net/projects/edsoftware/files/Qassandra/> как часть проекта свободного ПО для ГЭ под лицензией GNU General Public License v2.0 (GPLv2). Руководство по использованию Qassandra доступно в сети Интернет по адресу <http://molwiki.org/wiki/Qassandra>.

1.5.5.4. Серия программ **Symm/Disp/ElDiff/Large** и **Plate**

Пакет **Symm/Disp/ElDiff/Large**

Пакет программ **Symm/Disp/ElDiff/Large** написан на языке C++ д.ф.-м.н. И.В. Кочиковым. Программы **ElDiff** [89] и **Large** [94] предназначены для решения прямой и обратной обобщённых структурных задач (т.е. способны поддерживать данные ГЭ, вращательной и колебательной спектроскопии) и являются канонической реализацией потенциальной методики структурного анализа. Программа **Disp** предназначена для решения прямой и обратной спектроскопической задачи в гармоническом приближении (так же как и в **ElDiff** и **Large**). **SYMM** же является вспомогательной программой, которая проводит анализ симметрии молекулы и формирует симметризованные координаты. Данный пакет ПО восходит к научной школе Физического факультета МГУ, занимавшейся развитием и применения метода регуляризации. Поэтому помимо методики **MOCED** в программах **ElDiff** и **Large** возможно использование метода регуляризации, причём выбор параметра регуляризации может осуществляться автоматически, с использованием известного апостериорного критерия – метода обобщённой невязки [89, 123]. Программы **ElDiff** и **Large** являются достаточно уникальными из-за широкого набора опций и методов: это единственные программы

- поддерживающие 3 основных вида экспериментальных данных для структурного анализа (ГЭ, вращательная и колебательная спектроскопия);
- позволяющие работать с 2мя видами кумулянтного разложения теоретической $sM(s)$ (по функциям распределения $P(r)/r$ и $P(r)$);
- которые могут использовать 3 вида координат для решения колебательной задачи: декартовы, внутренние линеаризованные и внутренние криволинейные (последние двое ещё и с поддержкой координат локальной симметрии).

Помимо этого Large является первой программой, позволяющей использовать одномерную динамическую модель одновременно для ГЭ и вращательной спектроскопии, а также одной из первых реализующих многомерную динамическую модель для ГЭ (а сейчас активно идёт разработка многомерной динамической модели для вращательной спектроскопии). В частности, с помощью Large была построена первая в мире трехмерная динамическая модель для 1,3,5-тринитробензола [61, 62]. При обработке данных ГЭ в ElDiff и Large имеется возможность автоматического проведения фона при помощи полиномов. Стоит заметить, что помимо SYMM у данного пакета есть ещё несколько полезных вспомогательных программ с графическим интерфейсом пользователя:

- GsRead (и её аналог для командной строки GssRead) – для преобразования выходных файлов квантово-химических пакетов Gaussian, Firefly, Priroda и MolPro в входные файлы пакета SYMM/DISP/ElDiff/Large;
- EdShow – визуализация выходных файлов ElDiff и Large (построение графиков $I(s)$, $sM(s)$, $f(r)$);
- MolGraph – визуализация результатов работы программ Disp, ElDiff и Large (построение структуры молекул, визуализация нормальных колебаний).

Также имеется программа Renumber для перенумерации (перестановки) атомов во входных файлах (при этом затрагиваются и квадратичное и кубическое силовые поля).

Все эти программы предназначены только для использования в системе Windows. В системе Linux их можно запустить с помощью Wine, но при этом необходимо прежде установить в Wine пакеты для приложений, созданных в Microsoft Visual C++. Скомпилированные версии программ SYMM, Disp, ElDiff и Plate (описанна в следующем параграфе), и требуемые для их работы файлы, можно скачать по адресу http://ed-lab.narod.ru/obtain_ru.html. На этом же сайте доступно краткое описание данных программ.

К сожалению, ElDiff и Large имеют несколько минусов, снижающих их функциональность (а следовательно и применимость для некоторых молекулярных систем). В ElDiff отсутствует возможность варьировать относительное содержание конформеров в газовой фазе, а также привязывать геометрические параметры и параметры

силового поля разных конформеров друг к другу. В Large отсутствует возможность работать с несколькими молекулами: она поддерживает только одну молекулу в динамической модели. ElDiff и Large производят поиск решения для МНК используя метод градиентного спуска, который не всегда является оптимальным по скорости. Также в данном ПО отсутствует поддержка параллельных вычислений. Для пользователей Linux тот факт, что приходится работать через Wine, делает применение этих программ для решения обратных задач для несимметричных молекул среднего и большого размера вычислительно нецелесообразным, и применение ElDiff и Large в этом случае ограничивается расчётом колебательных параметров для ГЭ и вращательной спектроскопии.

Plate

Программа Plate предназначена для обработки дифракционных картин с радиальной симметрией, в частности, получаемых из ГЭ экспериментов и дифракции электронов на поликристаллах [124]. Написана данная программа д.ф.-м.н. И.В. Кочиковым, Д.М. Ковтуном и д.ф.-м.н. Ю.И. Тарасовым на языке C++. Данная программа имеет интуитивно понятный графический интерфейс пользователя. Эта программа способна обрабатывать изображения формата *.bmp и *.tif. В ней имеется возможность вычисления длины волны для встроенных газовых (CCl₄ и бензол) и кристаллического (ZnO) стандартов. Данная программа существует на данный момент только в версии для системы Windows. В случае системы Linux она запускается в программе Wine, но, к сожалению, в этом случае Plate работает очень нестабильно.

1.5.5.5. UNEX

Программа UNEX [125] написана к.х.н. Ю.В. Вишневым на языке C. Она предназначена для проведения структурного анализа с использованием методов ГЭ и вращательной спектроскопии. Отличительной чертой UNEX является формат входных файлов. Основу входного файла составляет алгоритм работы программы, который использует блоки данных и опций, даваемых в том же файле. Завершается алгоритм командой "STOP". Необходимые для работы алгоритма блоки данных (например геометрии молекул, параметры и т.д.) в необходимом формате задаются между откры-

вающим (<имя_блока>) и закрывающим (</имя_блока>) тэгами. Подобный способ задания способа обработки входной информации обеспечивает широкий спектр возможностей для проведения исследований.

В UNEX имеется возможность обрабатывать радиальные дифракционные картины в формате *tif, в результате чего получаются кривые $I(s)$ с помощью оригинальных алгоритмов [126, 127]. Также можно определять длину волны электронов. Встроенными являются газовые стандарты CCl_4 и бензол. Для них в данном ПО реализована возможность вводить параметры вручную, что позволяет делать поправки, например, на температурную зависимость.

В случае структурного анализа UNEX может работать в декартовых координатах и избыточных внутренних координатах, задаваемых Z-матрицей, а также в смешанных координатах (часть атомов может задаваться декартовыми координатами, а часть – внутренними). Также имеется возможность введения мнимых атомов, например, для сохранения симметрии в случае избыточных координат. Программа поддерживает неограниченное (т.е. ограниченное объёмом доступной памяти) число молекул, причём из них каждая может быть задана одномерной динамической моделью ГЭ. При решении обратной структурной задачи относительное содержание этих молекул можно варьировать. Также для динамических моделей можно варьировать ППЭ для ДБА (в случае её параметрического задания). UNEX поддерживает автоматическое проведение фона для $I(s)$ в варианте кубических сплайнов и полиномов. Правда, результаты работы второго варианта чаще всего являются не очень хорошими, поэтому в данном ПО рекомендуется использовать только сплайны.

В UNEX реализованы некоторые уникальные алгоритмы, например:

- изучение влияния различных фиксированных в структурном анализе параметров (типа длины волны, фиксированных разниц геометрических параметров в MOCED и т.д.) методом Монте-Карло с целью получения оценки для полных ошибок [57];
- расчёт количества экспериментальной/теоретической информации $w^{(\sigma)}$ и $w^{(K-L)}$, описанный в разделе 1.5.3..

Помимо этого, UNEX имеет множество полезных опций, например:

- расчёт термодинамических величин в приближении жёсткий ротатор - гармо-

нический осциллятор (для этого необходимо задать геометрию молекулы и её частоты);

- чтение кубических полей из архивной части файла выдачи квантово-химического пакета Gaussian [29, 30];
- генерация части входного файла для программ EIDiff и Large (геометрия молекулы, внутренние координаты и кубическое поле, в случае наличия);
- анализ симметрии молекулы.

Скомпилированные версии UNEX для Windows, Linux и OS/2 можно скачать по адресу <http://unexprog.org/ru>. Там же доступно и руководство на русском и английском языках (как в формате html, так и в *.pdf).

Глава 2

Концепция ароматичности и качественные модели для её описания

2.1. Ароматичность Хюккеля для плоских молекул

Первым и весьма удачным способом описания ароматичности оказалась концепция ароматичности Хюккеля [1–4]. Она смогла объяснить стабильность, химическую инертность по отношению к реакциям присоединения к кратным связям для бензола, а также обнаруженную физико-химическими методами эквивалентность всех С–С связей [1]. Основу данной концепции составляет метод Хюккеля, предназначенный для плоских π -систем [91, 128]. Метод Хюккеля является одним из первых примеров, использования приближения МО ЛКАО, т.е. молекулярных орбиталей (МО) как линейной комбинации атомных орбиталей (АО) [129], а также классическим примером т.н. полуэмпирических методов квантовой химии [91].

Позволим себе рассмотреть только простейший случай ароматичности в случае углеводородов. Пусть каждый атом вносит в МО ψ одну свою АО ϕ , тогда $\psi_n = \sum_k c_{nk} \phi_k$. Предполагается, что для поиска МО необходимо решить стационарное уравнение Шрёдингера $\hat{H}\psi_n = \epsilon_n \psi_n$. Домножая это уравнение слева на ϕ_k и интегрируя по пространственным переменным, получается задача по поиску собственных значений ϵ_n и собственных векторов \mathbf{c}_n : $\mathbf{H}\mathbf{c}_n = \epsilon_n \mathbf{S}\mathbf{c}_n$ [91, 128], где матрицы Гамильтониана \mathbf{H} и перекрывания \mathbf{S} состоят из элементов $h_{kl} = \langle \phi_k, \hat{H}\phi_l \rangle$ и $s_{kl} = \langle \phi_k, \phi_l \rangle$, соответственно. Для матриц делаются следующие предположения [91, 128]:

- в случае \mathbf{H}

- $h_{kk} = \alpha$ (т.н. Кулоновский интеграл);
 - пусть $k \neq l$, тогда $h_{kl} = \beta$, если атомы k и l соседние (т.н. резонансный интеграл) и $h_{kl} = 0$ во всех остальных случаях;
- в случае **S**
 - $s_{kk} = 1$;
 - при $k \neq l$ $s_{kl} = 0$.

В случае циклических D_{Nh} -симметричных полиенов из N атомов углерода решения для уровней энергии имеют вид: $\epsilon_n = \alpha + 2\beta \cos\left(\frac{2\pi j}{N}\right)$, где $j = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm(N-1)/2$ для нечётных N и $j = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm N/2 - 1, N/2$ для чётных N [1]. Удобным графическим представлением этих решений является Круг Фроста [1, 130]. Это круг радиусом 2β , в который вписывается правильный N -угольник таким образом, чтобы одна из его вершин оказалась в нижней точке круга (она соответствует энергии $\alpha + 2\beta$). Проекции остальных вершин на прямую, проходящую между нижней вершиной и центром круга, дают энергии всех остальных орбиталей. Из подобной картины ясно видно, что нижний уровни энергии невырожденный, а все остальные (кроме последнего в случае чётного N) дважды вырождены. Отсюда легко вывести правило ароматичности Хюккеля. Для стабильности молекулы необходимо, чтобы верхний уровень энергии был заполнен. Для заполнения нижнего уровня нужны 2 электрона, а для каждого последующего 4, из чего следует, что в π -системе для достижения стабильной конфигурации должно быть $4n + 2$ электрона. Аналогично этому выводится и $4n$ правило Байрда, которое указывает на наполовину занятый верхний уровень [131].

2.2. Сферическая ароматичность

В связи с открытием кластеров бора и карборанов, которые обладали необычно высокой стабильностью, необычными магнитными и химическими свойствами, понятие ароматичности было расширено на трехмерный случай неплоских молекул [5]. Дальнейшее открытие фуллеренов подтвердило правильность подобного расширения. Поскольку многие из этих кластеров и молекул обладали структурой, напоминающей сферу, была предложена концепция сферической ароматичности [5]. В

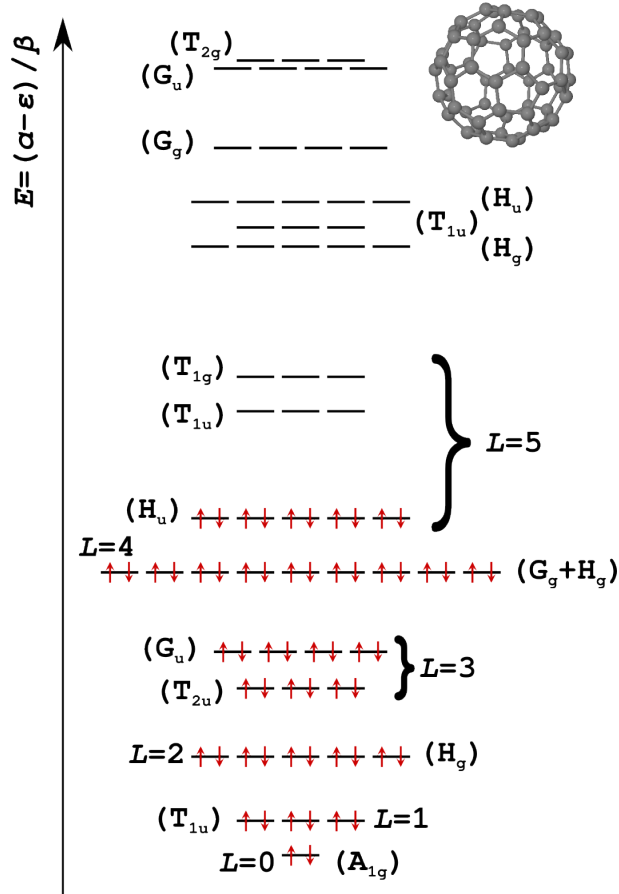


Рис. 2.1 π система фуллерена C_{60} , рассчитанная по методу Хюккеля [132]. Подписи в скобках обозначают неприводимое представление, по которому преобразуются соответствующие орбитали.

качестве модели для описания электронных уровней энергии обычно используются решения для 3-мерного жесткого ротатора $\hat{H}_{RR}^{(3D)}\psi_{LM} = E_{LM}^{(3D)}\psi_{LM}$, где

$$\hat{H}_{RR}^{(3D)} = -\frac{\hbar^2}{2\underbrace{m_e R^2}_I} \left(\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right), \quad (2.1)$$

R – радиус сферы, по которой движется электрон, m_e – масса электрона, I – момент инерции, (φ, θ) – углы в сферических координатах. [5, 133, 134] Решение для этой модели хорошо известно [5, 93, 133, 134]

$$E_{LM}^{(3D)} = \frac{\hbar^2}{2m_e R^2} L(L+1),$$

$$\psi_{LM}^{(3D)}(\varphi, \theta) = Y_{LM}(\varphi, \theta),$$

где $L = 0, 1, 2, \dots$ и $M = -L, 1-L, \dots, 0, \dots, L-1, L$ квантовые числа полного момента и проекции момента на ось z , а Y_{LM} – сферические гармоники. Вырожденность

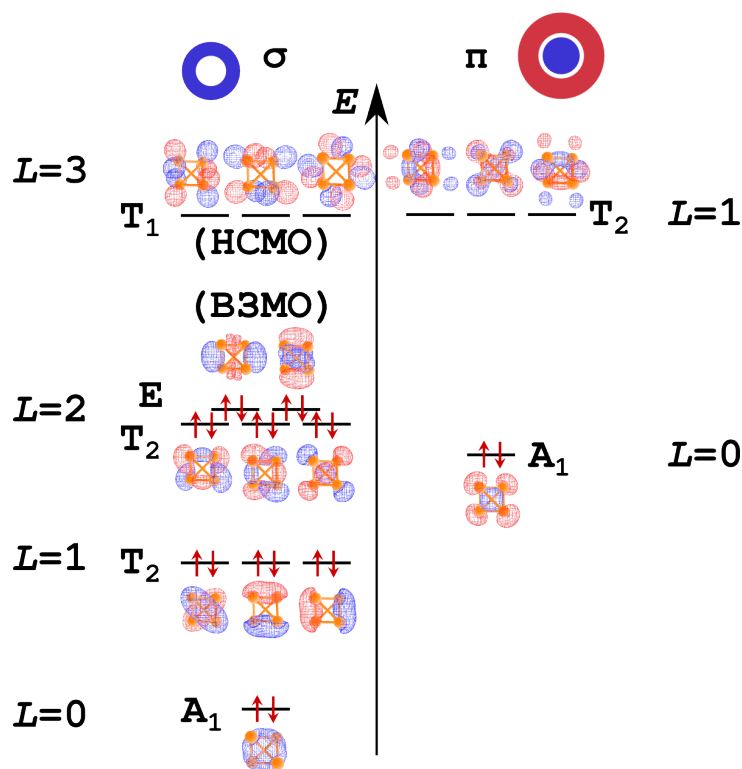


Рис. 2.2 Орбитали молекулы P₄ в приближении HF/сс-pVTZ. Расчёты проводились программой Firefly 8 [31], визуализация орбиталей выполнялась программой Jmol [48].

уровней для L равна $2L + 1$. Предполагается, что полученные уровни являются приближениями к МО ароматической системы в трехмерном уровне. Следовательно, для них можно вывести правила для того, чтобы верхний уровень был заполнен (правило Хирша, $(2n + 1)^2$ [135]) и заполнен наполовину (правило $(2n^2 + 2n + 1)$ [136]). Очевидно, что они являются прямыми аналогами, соответственно, правил Хюккеля ($4n + 2$) и Байрда ($4n$) в случае плоских полиенов. Но, к сожалению, оказывается, что данные правила не работают даже для канонического примера сферической ароматичности: фуллерена C₆₀ [132]. В π системе, идущей вдоль поверхности C₆₀, очевидно, содержится 60 электронов, но оба уравнения $(2n + 1)^2 = 60$ $(2n^2 + 2n + 1) = 60$ не имеют решений в натуральных числах. В то же время даже простейший расчёт по методу Хюккеля показывает, что π система фуллерена C₆₀ является замкнутой (см. рис. 2.1), что согласуется с более сложными расчётами и экспериментальными данными [132, 137]. Причиной этого является отклонение реальных молекулярных систем от сферичности: уровни энергии, соответствующие сферической симметрии расщеп-

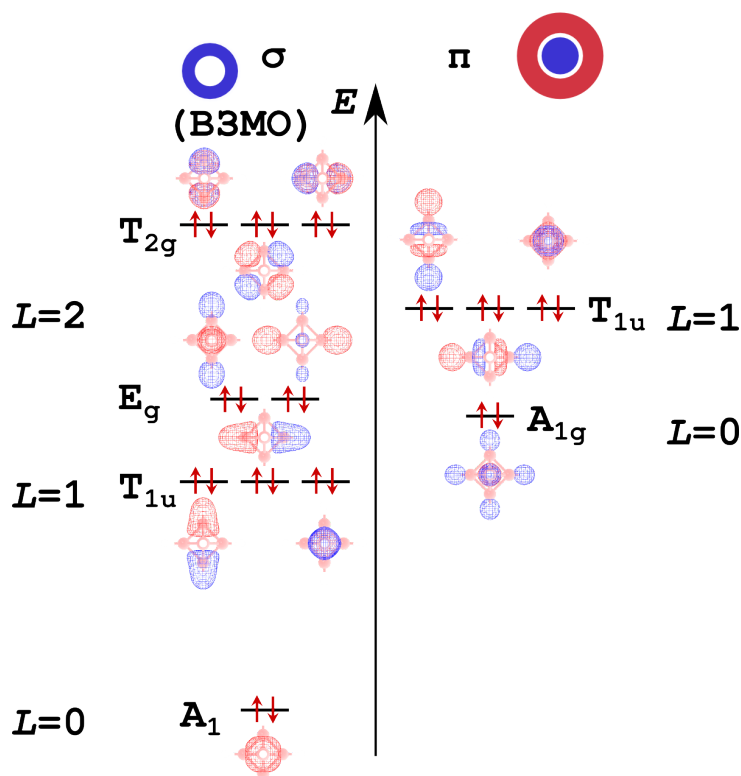


Рис. 2.3 Орбитали молекулы $B_6H_6^{2-}$ в приближении HF/сс-рVTZ. Расчёты проводились программой Firefly 8 [31], визуализация орбиталей выполнялась программой Jmol [48].

ляются в присутствии атомов, которые нарушают эту симметрию [137, 138]. Этот механизм полностью аналогичен теории кристаллического поля (ТКП) [91, 139, 140], что легко показать на малых системах со сферической ароматичностью: молекуле P_4 и анионе $B_6H_6^{2-}$ [11].

Молекула белого фосфора P_4 имеет симметрию T_d [141]. По ТКП расщепление орбиталей $L = 0, 1, 2$ в поле данной симметрии должно происходить в соответствии со схемой [91]:

- $L = 0 \rightarrow A_1$;
- $L = 1 \rightarrow T_2$;
- $L = 2 \rightarrow E \oplus T_2$, причём $E(E) < E(T_2)$.

Но в ТКП отрицательно заряженные электроны находятся в поле, создаваемом отрицательно заряженными лигандами. В случае же сферической ароматичности поле

создается положительно заряженными ядрами, следовательно, схема расщепления уровней должна быть инвертированной: для $L = 2 \rightarrow E \oplus T_2$ взаимное расположение уровней должно быть $E(E) > E(T_2)$. Это и наблюдается в расчётах [11] (см. рис. 2.2). Стоит заметить, что из-за малого размера, у молекулы P_4 имеется т.н. двойная ароматичность: в ней присутствует две ароматические системы для σ - и π -связей [11]. Но, в обоих из этих систем всё равно прослеживается данный способ расщепления орбиталей.

Аналогичная картина наблюдается в $B_6H_6^{2-}$. Данный анион имеет симметрию O_h , соответственно в ТКП имеет место расщепление [91]:

- $L = 0 \rightarrow A_{1g}$;
- $L = 1 \rightarrow T_{1u}$;
- $L = 2 \rightarrow E_g \oplus T_{2g}$, причём $E(E_g) > E(T_{2g})$.

По тем же причинам, что и в P_4 для обеих (σ и π) ароматических систем наблюдается именно эта картина с поправкой на то, что для $L = 2 \rightarrow E_g \oplus T_{2g}$ будет наблюдаться инвертированное расположение уровней $E(E_g) < E(T_{2g})$ (см. рис. 2.3) [11].

Фуллерен C_{60} обладает симметрией I_h , поэтому схема расщепления сферических орбиталей будет иметь вид [91]:

- $L = 0 \rightarrow A_g$;
- $L = 1 \rightarrow T_{1u}$;
- $L = 2 \rightarrow H_g$;
- $L = 3 \rightarrow T_{2u} \oplus G_u$;
- $L = 4 \rightarrow G_g \oplus H_g$;
- $L = 5 \rightarrow T_{1u} \oplus T_{2u} \oplus H_u$;
- $L = 6 \rightarrow A_g \oplus T_{1g} \oplus G_g \oplus H_g$;
- $L = 7 \rightarrow T_{1u} \oplus T_{2u} \oplus G_u \oplus H_u$.

Исходя из понимания механизма нарушения сферической симметрии несложно заметить в нижних орбиталях (до $L = 5$) фуллерена C_{60} , полученных методом Хюккеля, группы орбиталей, соответствующие расщепленным сферическим гармоникам Y_{LM} [132, 137] (см. рис. 2.1).

2.3. Взаимосвязь плоской и сферической ароматичности

Поскольку концепция ароматичности представляется весьма общей, достаточно давно продолжают попытки найти связь между ароматичностью в случае плоских систем и сферической ароматичностью [142–144]. Например, оказывается возможным установление связи через т.н. правила дуализации, по которым плоским ароматическим молекулам ставится в соответствие молекула с сферической ароматичностью [144]. Но самым очевидным способом является теоретическое описание ароматичности через одни и те же модели. Как видно из предыдущих разделов 2.1. и 2.2., для описания плоской и сферической ароматичности используются различные языки – модели (плоская через метод Хюккеля, а сферическая – через уравнение жесткого ротатора). Применение метода Хюккеля к фуллеренам приводит к хорошим результатам, как было показано в разделе 2.2.. Поэтому весьма логичным представляется описание плоской ароматичности через модель жесткого ротатора. Возможность подобного подхода достаточно давно известна [143, 145], но мы попробуем немного расширить соответствующую модель.

Результаты, изложенные в данном разделе, были опубликованы в статье [60].

2.3.1. Возмущенный двумерный жесткий ротатор как модель ароматичности в плоских циклических полиенах

2.3.1.1. Нулевое приближение

Возьмем в качестве нулевого приближения для МО решения уравнения Шрёдингера $\hat{H}_{RR}^{(2D)}\psi_l = E_l^{(2D)}\psi_l$ для жесткого двумерного ротатора, где

$$\hat{H}_{RR}^{(2D)} = -\frac{\hbar^2}{2 \underbrace{m_e R^2}_I} \frac{d^2}{d\varphi^2} ,$$

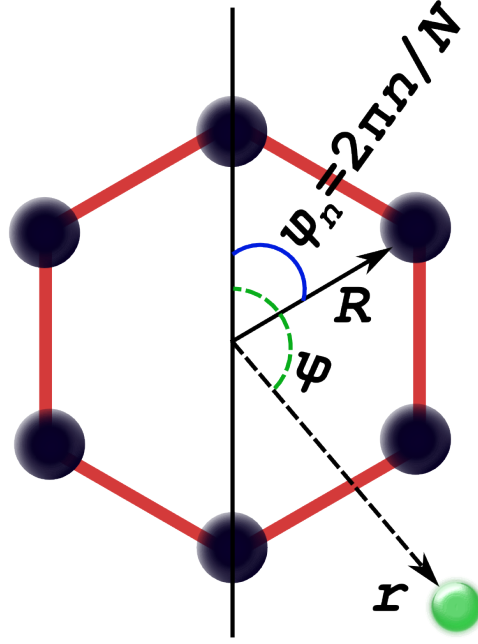


Рис. 2.4 Используемая модель для движения электрона.

φ угол в полярных координатах. Данные решения имеют известный вид, который легко получить [93, 146]:

$$E_l^{(2D)} = \frac{\hbar^2}{2mR^2} l^2, \quad \psi_l^{(2D)}(\varphi) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2\pi}}, & l = 0 \\ \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos(l\varphi), & l > 0 \\ \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin(l\varphi), & l < 0 \end{cases},$$

где l – квантовое число для углового момента. Все уровни энергии, кроме нулевого ($l = 0$) дважды вырожденные. Теперь, по аналогии с случаем сферической ароматичности, попробуем ввести некое возмущение, имитирующее добавление N атомов, разрушающих симметрию $D_{\infty h}$.

2.3.1.2. Возмущение системой атомов

Поскольку мы работаем в полярной системе координат, то положение электрона имеет координаты (r, φ) . Пусть N атомов с зарядом Z располагаются в вершинах правильного N -угольника и имеют полярные координаты (R, φ_n) , где $\varphi_n = \frac{2\pi n}{N}$, $n = 1, 2, \dots, N$ (см. рис. 2.4). Расстояние от электрона до n -го ядра легко найти по теореме косинусов: $r_n = \sqrt{R^2 + r^2 - 2rR \cos(\varphi - \varphi_n)} = \sqrt{R^2 + r^2} \cdot \sqrt{1 - \frac{2rR}{r^2 + R^2} \cos(\varphi - \varphi_n)}$. Т.о.

энергия кулоновского взаимодействия электрона с ядрами имеет вид:

$$V_{e-n} = -kq_e Z \sum_{n=1}^N \frac{1}{r_n} = -\frac{kq_e Z}{\sqrt{R^2 + r^2}} \sum_{n=1}^N \frac{1}{\sqrt{1 - a \cos(\varphi - \varphi_n)}},$$

где $a = \frac{2rR}{r^2 + R^2}$, q_e – модуль заряда электрона, $k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ в системе СИ и $k = 1$ в системе атомных единиц. Используя разложение в ряд Тейлора функции $\frac{1}{\sqrt{1-x}} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(2m-1)!!}{2^m m!} x^m$, можно представить V_{e-n} как:

$$V_{e-n} = -\frac{kq_e Z}{\sqrt{R^2 + r^2}} \sum_{m=0}^{\infty} a^m \frac{(2m-1)!!}{2^m m!} \sum_{n=1}^N \cos^m(\varphi - \varphi_n). \quad (2.2)$$

Степень косинуса можно представить как [147]:

$$\begin{aligned} \cos^{2p} x &= \frac{1}{2^{2p}} \left(\sum_{k=0}^{p-1} C_{2p}^k \cos(2(p-k)x) + C_{2p}^p \right) \\ \cos^{2p-1} x &= \frac{1}{2^{2p-2}} \sum_{k=0}^{p-1} C_{2p-1}^k \cos((2p-2k-1)x), \end{aligned}$$

где $C_n^k = \frac{n!}{k!(n-k)!}$. Используя это представление, найдем первые ненулевые члены разложения. Для этого надо рассмотреть сумму: $\sum_{n=1}^N \cos(l(\varphi - \varphi_n))$. Простейший случай – это $l \equiv 0 \pmod{N}$. Слагаемые в данной сумме равны $\cos(l\varphi + \frac{2\pi t N n}{N}) = \cos(l\varphi + 2\pi t n) = \cos(l\varphi)$, $t \in \mathbb{N} \cup \{0\}$, следовательно, $\sum_{n=1}^N \cos(l(\varphi - \varphi_n)) = N \cos(l\varphi)$. Та же сумма в случае $l \neq 0 \pmod{N}$ легко вычисляется через следующий приём:

$$\sum_{n=1}^N \cos(l(\varphi - \varphi_n)) = \frac{1}{2} \left(\underbrace{e^{il\varphi} \sum_{n=1}^N e^{\frac{i2\pi n l}{N}}}_{S_N^{(+)}} + e^{-il\varphi} \sum_{n=1}^N e^{-\frac{i2\pi n l}{N}} \right).$$

Суммы $S_N^{(+)}$ и $S_N^{(-)}$ могут быть найдены через формулу суммы первых членов геометрической прогрессии:

$$\begin{aligned} S_N^{(+)} &= \frac{e^{\frac{i2\pi l}{N}} (1 - e^{i2\pi l})}{(1 - e^{\frac{i2\pi l}{N}})}, \\ S_N^{(-)} &= \frac{e^{-\frac{i2\pi l}{N}} (1 - e^{-i2\pi l})}{(1 - e^{-\frac{i2\pi l}{N}})}. \end{aligned}$$

Поскольку, $(1 - e^{i2\pi l}) = 0$ и $(1 - e^{-i2\pi l}) = 0$, то $\sum_{n=1}^N \cos(l(\varphi - \varphi_n))$ является ненулевой только в случае $l \equiv 0 \pmod{N}$. Данный результат становится очевидным, поскольку только данная сумма принадлежит полносимметричному представлению группы D_{nh} .

Таким образом в выражении 2.2 первый ненулевой член возникает в случае $m = 0$ (аналог монополя), и это есть константа от φ . Второй же ненулевой член возникает в случае степени косинуса

$$m = \begin{cases} 2p \\ 2p - 1 \end{cases} = N .$$

Это выражение для энергии имеет вид:

$$V_{e-n} = -\frac{kZq_e}{\sqrt{R^2 + r^2}} \frac{(2N-1)!!}{2^N N!} \frac{N}{2^{N-1}} a^N \cos(N\varphi) = -\frac{kZq_e}{\sqrt{R^2 + r^2}} \frac{(2N-1)!!}{2^{2N-1} (N-1)!} a^N \cos(N\varphi) .$$

Принимая $r = R$ можно получить простое выражение для энергии взаимодействия электрона с ядрами

$$V(\varphi) = -\underbrace{\frac{kZq_e}{\sqrt{2}R} \frac{(2N-1)!!}{2^{2N-1} (N-1)!}}_A \cos(N\varphi) , \quad (2.3)$$

которое мы и будем использовать в качестве возмущения для уровней энергии жесткого 2-мерного ротатора.

2.3.1.3. Уровни энергии

Применим теорию возмущений первого порядка [93] для уровней энергии жесткого 2-мерного ротатора, описанных в разделе 2.3.1.1. с оператором возмущения $\hat{W} = -A \cos(N\varphi)$ (см. уравнение 2.3). Для этого необходимо знать следующие легко вычисляемые интегралы [146]:

$$\begin{aligned} \langle l_{\pm} | \hat{W} | l_{\pm} \rangle &= \mp \frac{A}{2} \delta_{2l, N} , \\ \langle l_{\pm} | \hat{W} | l_{\mp} \rangle &= 0 , \end{aligned}$$

где $|l_{+}\rangle$ обозначает $\psi \propto \cos(l\varphi)$, а $|l_{-}\rangle - \psi \propto \sin(l\varphi)$, δ – знак Кронекера. Применение теории возмущений 1-го порядка даёт следующий результат:

- если N нечётное, то возмущение \hat{W} ничего не меняет;
- если N чётное, то вырожденная пара уровней с $l = N/2$ расщепляется так, что энергии $|l_{+}\rangle$ и $|l_{-}\rangle$ уменьшаются и увеличиваются на величину $A/2$, соответственно.

Т.о. уровни энергии описываются следующей формулой:

$$E_l^{(\pm)} = \frac{\hbar^2}{2m_e R^2} l^2 \mp \frac{A}{2} \delta_{2l, N} .$$

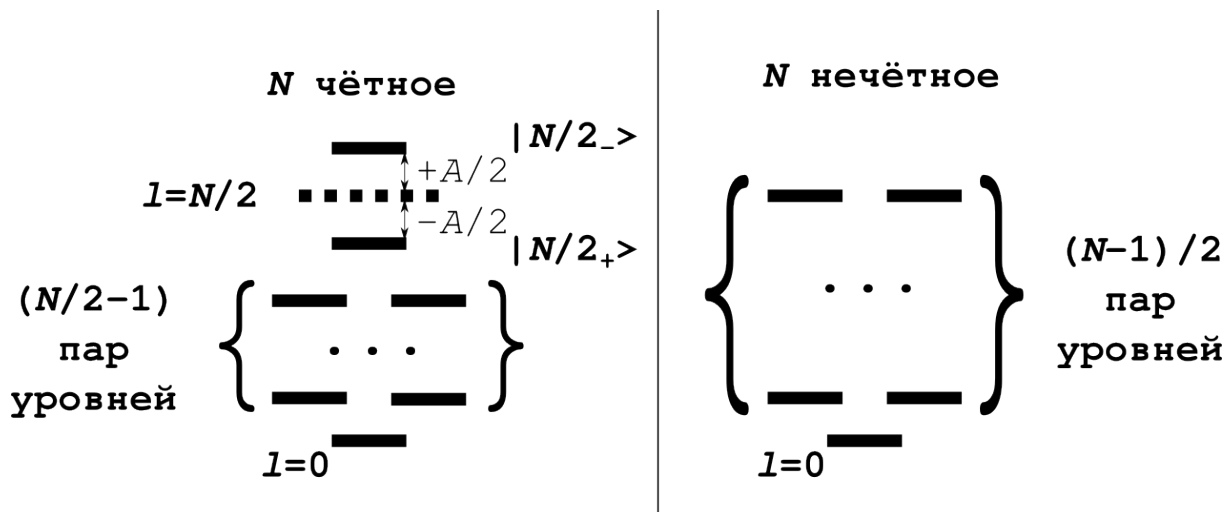


Рис. 2.5 Схема нижних уровней энергии 2-мерного жесткого ротатора с возмущением $\hat{W} = -A \cos(N\varphi)$ в приближении теории возмущений 1-го порядка.

Схематическое изображение данного результата дано на рис. 2.5. Очевидно, что данная схема расположения уровней качественно (но не количественно) эквивалентна тому, что получается для плоских D_{Nh} -симметричных углеводородов в методе Хюккеля [1,2,130]. Таким образом, мы можем констатировать, что плоская и сферическая ароматичность легко описываются в терминах расщеплённых уровней энергии жёсткого ротатора.

2.3.1.4. Применимость теории возмущений

Стоит также упомянуть о законности применения теории возмущений в том случае, если энергия взаимодействия электрона с ядрами даётся выражением 2.3. Критерий применимости заключается в том, что результат действия возмущения должен быть много меньше расстояния до ближайшего уровня энергии в нулевом приближении [93]. В рассмотренном случае возмущение \hat{W} приводит к изменению энергии только если N чётное и только для последней пары уровней с $l_{max} = N/2$. Т.о. критерий применимости можно записать как $E_{l_{max}}^{(+)} - E_{l_{max}-1}^{\pm} \gg A/2$, или же $Q = \frac{A}{2(E_{l_{max}}^{(+)} - E_{l_{max}-1}^{\pm})} = \frac{kZq_e m_e R}{\sqrt{2}\hbar^2} \cdot \frac{(2N-1)!!}{2^{2N-1}(N-2)!(N-1)^2} \ll 1$. Сделаем численную оценку выполнимости этого критерия. Пусть $Z = 4q_e$ (заряд ядра углерода минус заряд двух электронов на 1s оболочке), $R = r_{CC}/(2 \sin(\pi/N))$, где $r_{CC} = 1.397 \text{ \AA}$ (это экспериментальная длина связи C-C в бензоле [148]). Для $N = 4, 6, 8$ Q имеет значения 0.2, 0.06 и 0.02, соответственно. Следовательно в данной модели применение теории

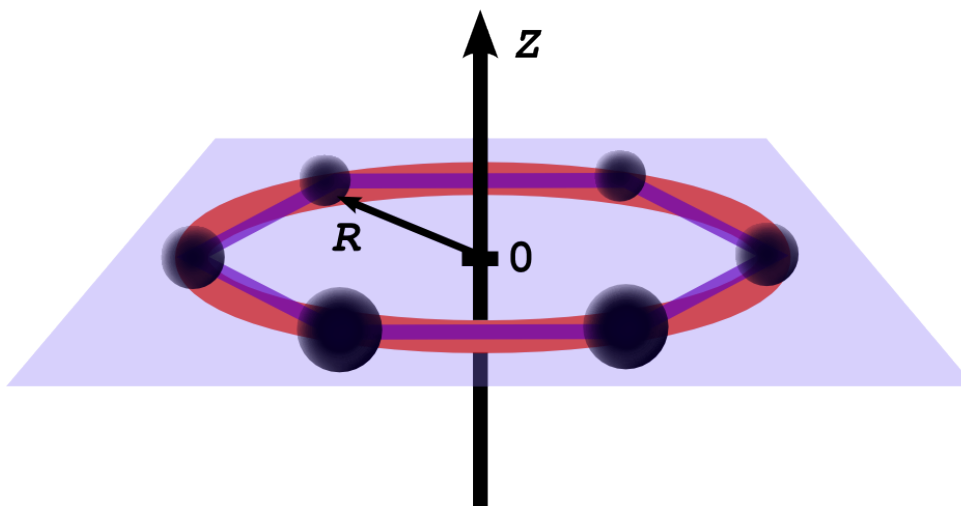


Рис. 2.6 Схема движения электрона в поле заряженного кольца.

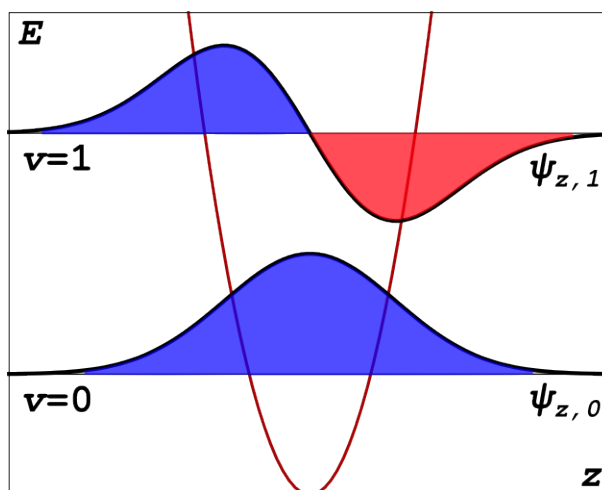


Рис. 2.7 Первые два уровня гармонического осциллятора.

возмущений было правомерно.

2.3.2. Оценка энергетической щели между σ - и π -системами в плоских циклических полиенах

Двойная ароматичность, которая обсуждалась для P_4 и $B_6H_6^{2-}$ в разделе 2.2. свойственна не только системам со сферической ароматичностью, но также и молекулам и частицам с плоской ароматичностью [149]. Поэтому, имеет смысл искать оценку для разницы энергий между σ - и π -системами в случае D_{Nh} -симметричных плоских циклических полиенов. Пусть система имеет N атомов с зарядом Z , расположенных

по вершинам правильного многоугольника с радиусом R . Заменим многоугольник на окружность такого же диаметра, имеющую суммарный заряд NZ . Будем считать, что электрон движется вдоль оси z , которая идёт перпендикулярно плоскости, содержащей заряды и проходит через центр окружности (см. рис. 2.6). Энергия кулоновского взаимодействия этого электрона с кольцом имеет вид $V_z = -\frac{kq_e NZ}{\sqrt{z^2 + R^2}}$. Движение электрона будет задаваться уравнением Шрёдингера с гамильтонианом $\hat{H}_z^{(2D)} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dz^2} + V_z$. Будем считать, что электрон совершает малые колебания вокруг плоскости, содержащей заряды, и что для описания этого движения достаточно приближения гармонического осциллятора: $V_z = -\frac{kq_e NZ}{R} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{z^2}{R^2}}} \approx -\frac{kq_e NZ}{R} \left(1 - \frac{z^2}{2R^2}\right)$. Убрав константу из данного выражения, получается следующий эффективный потенциал $V_{z,\text{eff}} = \frac{1}{2} \frac{kq_e NZ}{R^3} z^2$. Уровни энергии имеют вид $E_{z,v} = \hbar\omega_z(v + 1/2)$, где $\omega_z^2 = \frac{kq_e NZ}{m_e R^3}$ [93]. Нулевой колебательный уровень ($v = 0$) не имеет узлов и симметричен относительно отражения в плоскости кольца, в то время как первый колебательный уровень ($v = 1$) имеет узел в точке пересечения кольца, и его волновая функция меняет знак при отражении в той же плоскости (см. рис. 2.7). Т.е. уровни $v = 0$ и $v = 1$ относятся к неприводимым представлениям группы D_{Nh} , обозначаемыми нижними индексами “1” и “2”, соответственно. Та же картина наблюдается с σ - и π -системами, поэтому для грубой оценки энергетического зазора между ними кажется весьма логичным использовать величину $\Delta E_z = \hbar\omega_z$.

Глава 3

Структуры молекул и внутренняя конформационная динамика нитробензола и 1,3,5-тринитробензола

Результаты, изложенные в данной главе, были опубликованы в работах [61, 62].

3.1. Общая информация

Молекулы нитробензола и 1,3,5-тринитробензола представляют интерес с точки зрения динамики внутренних движений, поскольку их нитрогруппы совершают ДБА: торсионные колебания вокруг связи C–N. Естественными координатами для данных движений являются торсионные углы $\angle(\text{H})\text{C}-\text{C}-\text{N}-\text{O}$. Далее в тексте будем обозначать данную координату как φ в случае нитробензола, а координаты для каждой из нитрогрупп 1,3,5-тринитробензола как $(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3)$. Различные аспекты структуры и динамики нитробензола многократно становилась объектом исследования. Одной из первых подобных работ является исследование нитробензола и его изотопомеров методом вращательной спектроскопии [17, 18]. В ходе данного исследования были определены r_s -структура нитробензола, а также сделана оценка для частоты торсионного колебания нитрогруппы ($\nu_{\text{tors.}} = 50 \pm 15 \text{ см}^{-1}$) и барьера её внутреннего вращения ($V_{\text{tors.}}(\varphi = 90^\circ) = 1000 \pm 500 \text{ см}^{-1}$). Позже нитробензол был исследован методом ГЭ [13–15], в результате чего были получены его r_g -структуры. Из-за того, что данный тип структур является геометрически несо-

гласованным, эффективные значения для торсионного угла φ составляли порядка 13° - 20° [15]. В работе [15] были также проведены квантово-химические расчёты r_e -структуры нитробензола в приближении HF/6-31G, получена его r_α -структура в кристалле методом рентгенструктурного анализа (РСА), а также получена оценка $V_{\text{tors.}}(\varphi = 90^\circ) = 1400 \pm 330 \text{ см}^{-1}$ из данных ГЭ. Во время исследования динамики фотодиссоциации нитробензола методом временной ГЭ была также получена r_{h1} -структура нитробензола и оценка $V_{\text{tors.}}(\varphi = 90^\circ) = 1084 \pm 140 \text{ см}^{-1}$ [150]. Позже при переобработке данных ГЭ с использованием динамической модели и вращательных постоянных в статической модели была получена r_e -структура нитробензола и оценка $V(\varphi = 90^\circ) = 1434 \pm 350 \text{ см}^{-1}$ [16]. Переобработка же данных вращательной спектроскопии в динамической модели привела к ещё одной оценке для r_e структуры, $\nu_{\text{tors.}} = 47.5 \text{ см}^{-1}$ и $V_{\text{tors.}}(\varphi = 90^\circ) = 1575 \pm 150 \text{ см}^{-1}$ [19]. В работе [151] нитробензол был исследован методами ИК и КР колебательной спектроскопии, съёмка спектров при этом велась в жидкой фазе. Позднее съёмка газовых спектров КР для нитробензола позволила увидеть обертоны $\Delta v = 2$ для торсионного колебания нитрогруппы ($105.8 \pm 2.0 \text{ см}^{-1}$), из чего была получена оценка $V_{\text{tors.}}(\varphi = 90^\circ) = 1140 \text{ см}^{-1}$ [152]. В работе [153] были получены и проанализированы газовые и жидкостные ИК спектры нитробензола и его изотопомеров (были отнесены частоты колебаний и решена обратная спектральная задача методом масштабирующих множителей Пулаи). В той же работе были сделаны квантово-химические расчёты r_e -структуры нитробензола в приближениях RHF/6-31** и MP2/6-31**, а также высот барьера внутреннего вращения $V(\varphi = 90^\circ)$.

В перечисленных выше работах квантово-химические методы расчёта использовались для интерпретации экспериментальных данных, но нитробензол в основном электронном состоянии также исследовался чисто расчётными методами. В работах [154, 155] были исследованы r_e -структура и ППЭ внутреннего вращения вдоль координаты φ . В первой из них метод расчёта был CASSCF/dzv-N*, а во второй HF, MP2, MP4, CCD, CCSD, CCSD(T), а также различные функционалы DFT с базисами cc-pVnZ и aug-cc-pVnZ.

Несмотря на то, что качество моделей анализа данных ГЭ и вращательной спектроскопии в случае нитробензола улучшалось с развитием вычислительных возможностей, полученные результаты всё ещё не давали согласованной картины для струк-

туры и внутренней динамики нитробензола при учёте всех доступных методов (ГЭ, вращательной и колебательной спектроскопии и квантово-химических расчётов).

1,3,5-тринитробензол был исследован существенно меньше нитробензола. Его экспериментальная r_a -структура была установлена методом ГЭ в работах почти сорокалетней давности [20, 21]. Экспериментальные исследования колебательных ИК и КР спектров в жидкой и твёрдых фазах также проводились сравнительно давно [156–158]. Квантово-химические же расчёты данной молекулы не выходили дальше полуэмпирических методов расчёта (PM3, MNDO и т.д.), а также DFT [159, 160]. Самое последнее исследование структуры и внутренней динамики 1,3,5-тринитробензола – это квантово-химические расчёты в приближении MP2(full)/сс-pVTZ и анализ данных ГЭ в рамках статической модели [161]. Теоретические расчёты, проведённые в последней упомянутой работе, а также использованные в ней данные ГЭ послужили основой для нынешней работы.

3.2. Движения большой амплитуды в нитробензоле и 1,3,5-тринитробензоле

3.2.1. Внутреннее вращение нитрогруппы в нитробензоле

3.2.1.1. Расчёты поверхности потенциальной энергии и уровней энергии для внутреннего вращения в нитробензоле

ППЭ для внутреннего вращения нитрогруппы в нитробензоле была рассчитана д.х.н. Л.С. Хайкиным и к.х.н. О.Е. Грикиной с использованием пакета Gaussian 03 [29] в приближении MP2(full)/aug-сс-pVTZ. При этом рассчитывалась уникальная релаксированная часть ППЭ с шагом 10° . Поскольку атомы кислорода являются перестановочными, то $V(\varphi) = V(\varphi + 180^\circ)$, а так как молекула является плоской, то $V(\varphi) = V(-\varphi)$, из чего следует, что уникальная часть ППЭ – это φ от 0° до 90° . На полной же ППЭ наблюдаются 2 минимума при $\varphi = 0^\circ$ и $\varphi = 180^\circ$ и два переходных состояния при $\varphi = 90^\circ$ и $\varphi = 270^\circ$, попарно одинаковых по энергии. Геометрия нитробензола в обеих этих парах имеет симметрию C_{2v} .

Для расчёта уровней энергии и последующего поиска масштабирующего множителя для квантово-химической ППЭ по экспериментальным частотам автором была

написана программа LAMPA (Large Amplitude Motion Potential energy surface Analyzer) на языке C++. Код LAMPA и пример входного файла доступны по адресу <https://sourceforge.net/projects/edsoftware/files/LAMPA/>. Уровни энергии в данном случае являются решениями одномерного уравнения Шрёдингера [146]:

$$\underbrace{\left(\overbrace{-\frac{d}{d\varphi} B(\varphi) \frac{d}{d\varphi} + V^{(1D)}(\varphi)}^{\hat{T}} \right)}_{\hat{H}_{\text{Торс}}^{(1D)}} \psi_n(\varphi) = E_n^{(1D)} \psi_n(\varphi) .$$

Выражение для кинематических коэффициентов $B_{ij}(\varphi_1, \dots, \varphi_M) = \frac{\hbar^2}{2} G_{ij}$ в общем случае M координат φ_i (координаты ДБА) даётся через матрицу \mathbf{G}^{-1} :

$$\mathbf{G}^{-1} = \sum_{n=1}^{N_{\text{ат}}} m_n \begin{pmatrix} \left((\alpha_n^2 \delta_{\alpha\beta} - \alpha_n \beta_n)_{\alpha\beta} \right)_{3 \times 3} & \left(\mathbf{r}_n \left(\frac{\partial \mathbf{r}_n}{\partial \varphi_i} \right)_{\alpha i} \right)_{3 \times M} \\ \left(\mathbf{r}_n \left(\frac{\partial \mathbf{r}_n}{\partial \varphi_i} \right)_{i\alpha} \right)_{M \times 3} & \left(\left(\frac{\partial \mathbf{r}_n}{\partial \varphi_i} \right) \left(\frac{\partial \mathbf{r}_n}{\partial \varphi_j} \right) \right)_{M \times M} \end{pmatrix}^{(\text{ref})}_{(3+M) \times (3+M)},$$

где $\alpha, \beta = x, y, z$, $i, j = 1, 2, \dots, M$, индекс “(ref)” означает, что производная берётся в референсной геометрии (в нашем случае в релаксированной геометрии по всем координатам, кроме тех, которые отвечают ДБА) [90,162]. Для полученной ППЭ нитробензола кинематические коэффициенты были рассчитаны при помощи программы CART, написанной к.х.н. А.В. Абраменковым на языке Fortran [162]. В программу LAMPA задавались точки (В, V), соответствующие рассчитанной ППЭ (размноженные с учётом симметрии на диапазон φ от -180° до 180°). После чего на выбранном диапазоне при помощи аппроксимации кубическими сплайнами строилась равномерная сетка $\{B_k = B(\varphi_k)\}_{k=0}^{N_{\text{сетки}}}$ и $\{V_k = V(\varphi_k)\}_{k=0}^{N_{\text{сетки}}}$ с заданным шагом $\Delta\varphi$ по координате φ ($\varphi_k = \varphi_0 + k \cdot \Delta\varphi$). Решение стационарного уравнения Шрёдингера производилось на данной сетке методом конечных разностей [163]. Для этого рассчитывалась матрица Гамильтониана на данной сетке с элементами

$$H_{kl} = - (d^{(2)}(k-l)B_k + d^{(1)}(k-l) \cdot B'_k) + \delta_{kl}V_k ,$$

где $k, l = 0, 1, \dots, N_{\text{сетки}}$, функции $d^{(2)}$ и $d^{(1)}$ соответствуют численным производным

порядка точности $O(\Delta\varphi^8)$ [164]:

$$d^{(2)}(m) = \frac{1}{\Delta\varphi^2} \cdot \begin{cases} -205/72, & m = 0, \\ 8/15, & |m| = 1, \\ -1/5, & |m| = 2, \\ 8/315, & |m| = 3, \\ -1/560, & |m| = 4, \\ 0, & |m| \geq 5. \end{cases},$$

$$d^{(1)}(m) = \frac{\text{sign}(m)}{\Delta\varphi} \cdot \begin{cases} 0, & m = 0, |m| \geq 5 \\ 4/5, & |m| = 1, \\ -1/5, & |m| = 2, \\ 4/105, & |m| = 3, \\ -1/280, & |m| = 4, \end{cases},$$

а B'_k – численная первая производная ($dB/d\varphi$), вычисляемая по тем же формулам для производных:

$$B'_k = \frac{\frac{1}{280}B_{k-4} - \frac{4}{105}B_{k-3} + \frac{1}{5}B_{k-2} - \frac{4}{5}B_{k-1} + \frac{4}{5}B_{k+1} - \frac{1}{5}B_{k+2} + \frac{4}{105}B_{k+3} - \frac{1}{280}B_{k+4}}{\Delta\varphi}.$$

Затем, ЛАМРА вычисляет собственные значения и собственные вектора матрицы гамильтониана при помощи функции `dsyev` из библиотеки LAPACK. Эти пары “собственные значения – собственные вектора” и являются искомыми энергиями и волновыми функциями для торсионных колебательных уровней.

Предварительные расчёты на полном диапазоне координат $\varphi \in [-180; 180]$ показали, что барьер между минимумами ($\approx 1500 \text{ см}^{-1}$) является слишком высоким для перехода одного конформера в другой (т.е. уровни энергий при заданной точности расчёта являются дважды вырожденными), поэтому дальнейшие расчёты велись только для одного из 2х потенциальных колодцев ($\varphi \in [-90; 90]$).

3.2.1.2. Масштабирование поверхности потенциальной энергии как подход к решению обратной задачи

Пусть у нас имеется рассчитанная ППЭ (V) для некоторого ДБА, для которой мы можем решить прямую задачу $\hat{H}_0\psi_n^{(0)} = E_n^{(0)}\psi_n^{(0)}$ с гамильтонианом $\hat{H}_0 = \hat{T} + V$. Для простоты будем считать, что энергетический спектр не имеет вырожденных уровней энергии. Пусть у нас также имеются некоторые экспериментальные частоты колебательных переходов из состояния ψ_k в ψ_l : $\nu_{k \rightarrow l}^{(\text{exp})}$, определённые с погрешностями $\sigma_{k \rightarrow l}$. Им соответствуют переходы $\psi_k^{(0)} \rightarrow \psi_l^{(0)}$ с частотой $\nu_{k \rightarrow l}^{(0)} = (E_l^{(0)} - E_k^{(0)})/h$. Наша

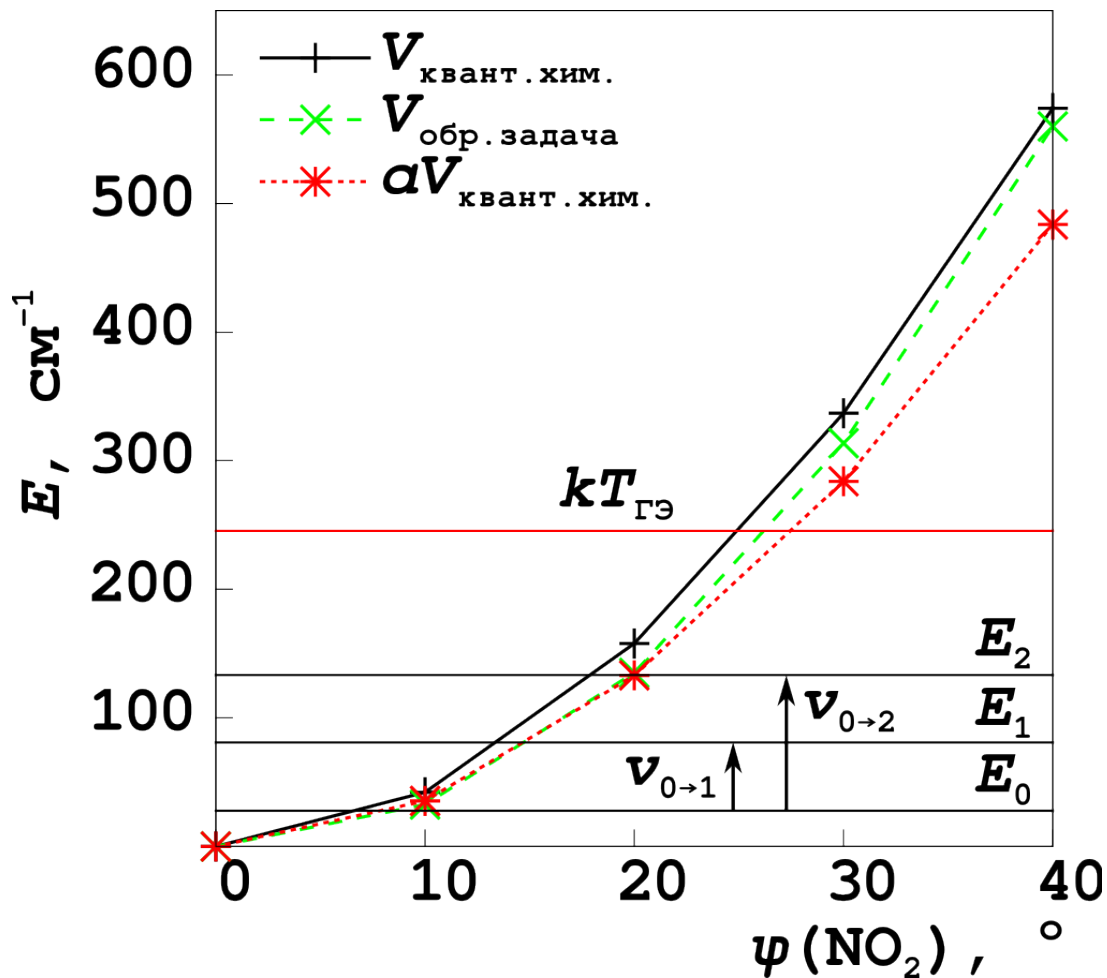


Рис. 3.1 Сравнение ППЭ для торсионного колебания нитрогруппы в нитробензоле. Сплошная кривая $V_{\text{квант.хим.}}$ соответствует ППЭ, полученной в приближении MP2(full)/aug-cc-pVTZ, $\alpha V_{\text{квант.хим.}}$ – масштабированной ППЭ с $\alpha = 0.84$, а V – решению спектроскопической обратной задачи на поиск коэффициентов ряда Фурье. Вертикальные линии отмечают энергии E_n для первых 3х уровней энергии, соответствующих ППЭ $V_{\text{квант.хим.}}$, и энергию $kT_{\text{ГЭ}}$. Стрелочки показывают переходы $0 \rightarrow 1$ и $0 \rightarrow 2$.

задача состоит в поиске масштабирующего множителя α , такого, чтобы αV служила наилучшим приближением для реальной ППЭ. Новый гамильтониан для ДБА будет иметь вид:

$$\hat{H} = \hat{T} + \alpha V = \hat{H}_0 + \underbrace{(\alpha - 1)V}_{\hat{W}},$$

где \hat{W} – оператор возмущения. Используем теорию возмущений 1-го порядка для оценки изменения положения уровней энергии друг относительно друга. Новые энер-

гии записываются как $E_n^{(1)} = E_n^{(0)} + \delta E_n^{(1)}$, где изменение энергии каждого n -го уровня даётся поправкой вида [93]:

$$\delta E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)}, \hat{W} \psi_n^{(0)} \rangle = (\alpha - 1) \underbrace{\langle \psi_n^{(0)}, V \psi_n^{(0)} \rangle}_{V_{nn}} .$$

Очевидно, что в при наличии вырожденных уровней в спектре \hat{H}_0 ничего не изменится, поскольку возмущение $\hat{W} = (\alpha - 1)V$ имеет ту же симметрию, что и \hat{H}_0 и V , и не приводит к расщеплению. Применим взвешенный МНК для поиска оптимального α :

$$\Phi = \sum_{k \rightarrow l} \frac{1}{\sigma_{k \rightarrow l}^2} \left(\underbrace{(E_l^{(0)} - E_k^{(0)})}_{\Delta E_{k \rightarrow l}^{(0)} = h\nu_{k \rightarrow l}^{(0)}} + (\alpha - 1) \underbrace{(V_{ll} - V_{kk})}_{\Delta V_{k \rightarrow l}} - h\nu_{k \rightarrow l}^{(\text{exp})} \right)^2 \rightarrow \min ,$$

где $\sum_{k \rightarrow l}$ обозначает суммирование по всем доступным экспериментальным переходам $k \rightarrow l$. Из условия экстремума $\frac{d\Phi}{d(\alpha-1)} = 0$ легко получается выражение:

$$\alpha = 1 - \frac{\sum_{k \rightarrow l} \frac{h}{\sigma_{k \rightarrow l}^2} (\nu_{k \rightarrow l}^{(0)} - \nu_{k \rightarrow l}^{(\text{exp})}) \Delta V_{k \rightarrow l}}{\sum_{k \rightarrow l} \frac{1}{\sigma_{k \rightarrow l}^2} \Delta V_{k \rightarrow l}^2} . \quad (3.1)$$

Данное выражение было протестировано на молекуле нитробензола. Для торсионного колебания в этой молекуле имелись 2 экспериментальные частоты перехода:

- фундаментальный переход $0 \rightarrow 1$ с $\nu_{0 \rightarrow 1} = 50 \pm 15 \text{ см}^{-1}$ (из данных вращательной спектроскопии) [17];
- обертона $0 \rightarrow 2$ с $\nu_{0 \rightarrow 2} = 105.8 \pm 2 \text{ см}^{-1}$ (из колебательной спектроскопии КР) [152].

Применение выражения 3.1 привело к масштабирующему множителю $\alpha = 0.84$. Помимо данного метода, д.х.н. Л.С. Хайкиным было осуществлено решение обратной задачи МНК на поиск коэффициентов V_n для первых членов Фурье-разложения ППЭ данного ДБА: $V(\varphi) = V_0 + \sum_{n=1}^4 (V_n/2) \cdot (1 - \cos(2n\varphi))$ по тем же самым частотам. Результаты представлены в таблице 3.1 и на рис. 3.1. Из полученных результатов видно, что масштабирование ППЭ приводит к хорошему согласию с экспериментальными данными и почти к таким же результатам, что и решение обратной задачи. Но это только для той части ППЭ, которая соответствует энергиям используемых экспериментальных уровней ($\varphi \leq 20^\circ$), а далее поведение масштабированной ППЭ

Таблица 3.1 Применение масштабирования ППЭ для торсионного колебания нитрогруппы в молекуле нитробензола. Все частоты переходов даны в см^{-1} .

Переход	$\alpha = 1$	$\alpha = 0.84$	Обратная задача	Эксперимент
$0 \rightarrow 1$	59	54	53	50 ± 15
$0 \rightarrow 2$	116	106	106	105.8 ± 2

существенно отличается от ожидаемого. В частности, для области, соответствующей термической заселенности при температуре ГЭ эксперимента ($T_{ГЭ}$) наблюдается заметное отличие масштабированной ППЭ от той, что получена подгонкой Фурье-коэффициентов (для $\varphi > 20^\circ$). Таким образом, использование масштабированной ППЭ вместо рассчитанной из MP2(full)/aug-cc-pVTZ привело к тому, что:

- согласие с данными вращательной спектроскопии улучшилось (т.к. улучшилось описание ППЭ в области малых φ);
- R_f увеличился, т.к. ухудшилось описание ППЭ для $\varphi > 20^\circ$, т.е. малозаселённые конформации стали вносить больший вклад в теоретическую модель ГЭ.

Поэтому, подобное масштабирование ППЭ для ДБА рекомендуется использовать только в случае вращательной спектроскопии, но не ГЭ.

3.2.2. Внутреннее вращение нитрогрупп в 1,3,5-тринитробензоле

3.2.2.1. Расчёт поверхности потенциальной энергии внутреннего вращения для 1,3,5-тринитробензола

Расчёт релаксированного сечения ППЭ для трех координат внутреннего вращения нитрогрупп ($\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$) был выполнен д.х.н. Л.С. Хайкиным и к.х.н. О.Е. Грикиной при помощи программы Gaussian 03 [29] в приближении MP2(full)/cc-pVTZ. Шаг сканирования для каждого из углов был выбран 30° , и в этом случае необходимо было бы рассчитать $(360^\circ/30^\circ)^3 = 12^3 = 1728$ точек на ППЭ. Но нитрогруппы являются эквивалентными и проведённый анализ позволил выделить 32 уникальные конформации молекулы 1,3,5-тринитробензола, из которых операциями симметрии полностью восстанавливаются все 1728 конфигураций. Уникальные конфигурации и их энергии приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 Результаты расчета 3-мерной ППЭ для 1,3,5-тринитробензола с шагом 30° для каждого из углов $(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3)$. Углы даны в $^\circ$, энергии $\Delta V = V(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3) - V(0, 0, 0)$ – в см^{-1} .

$G_{\text{ТС}}$	Вес	φ_1	φ_2	φ_3	ΔV	$G_{\text{ТС}}$	Вес	φ_1	φ_2	φ_3	ΔV
D_{3h}	8	0	0	0	0	C_2	48	30	30	120	1707
D_{3h}	8	90	90	90	4708	C_2	48	30	30	150	938
D_3	16	30	30	30	827	C_2	48	30	60	60	2389
D_{3h}	16	60	60	60	3226	C_2	48	30	90	90	3363
C_{2v}	24	90	0	0	1436	C_2	48	30	120	120	2506
C_{2v}	24	0	90	90	3003	C_2	48	60	60	90	3741
C_s	48	0	30	150	615	C_2	48	60	60	120	3345
C_s	48	0	60	120	2148	C_2	48	60	90	90	4235
C_s	48	30	90	150	2118	C_1	96	0	30	60	1317
C_s	48	60	90	120	3790	C_1	96	0	30	90	1762
C_2	48	30	0	0	293	C_1	96	0	30	120	1375
C_2	48	60	0	0	1026	C_1	96	0	60	90	2562
C_2	48	0	30	30	569	C_1	96	30	60	90	2887
C_2	48	0	60	60	2100	C_1	96	30	60	120	2507
C_2	48	30	30	60	1590	C_1	96	30	60	150	1704
C_2	48	30	30	90	2071	C_1	96	30	90	120	2945

3.2.2.2. Анализ внутреннего вращения нитрогрупп в 1,3,5-тринитробензоле

Набор уникальных конформаций 1,3,5-тринитробензола был установлен д.ф.-м.н. И.В. Кочиковым с помощью программы Large. Для этого каждая из нитрогрупп поворачивалась на заданный шаг, после этого новая геометрия сравнивалась с уже найденными конформерами, и, если сгенерированная конформация оказывалась неэквивалентной какой-либо из предыдущих, то она включалась в число уникальных конформеров. Очевидно, что данный алгоритм также автоматически вычисляет вырожденность каждого из уникальных конформеров (т.к. заселённость каждого из уникальных конформеров при решении динамической задачи для ГЭ пропорциональна $N_{\text{экв.}} \cdot \exp(-V/(k_B T))$, где $N_{\text{экв.}}$ – полное число конформеров, эквивалентных данному). Симметрия между этими конформерами (фактически, в пространстве углов $(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3)$) описывается в рамках т.н. группы молекулярной симметрии ($G_{\text{МС}}$, $G_{\text{МС}}$), которая является подгруппой полной перестановочно-инверсионной ядерной группы (ППИЯГ) [90, 165, 166]. $G_{\text{МС}}$ в случае нежёстких молекул соответствует тем

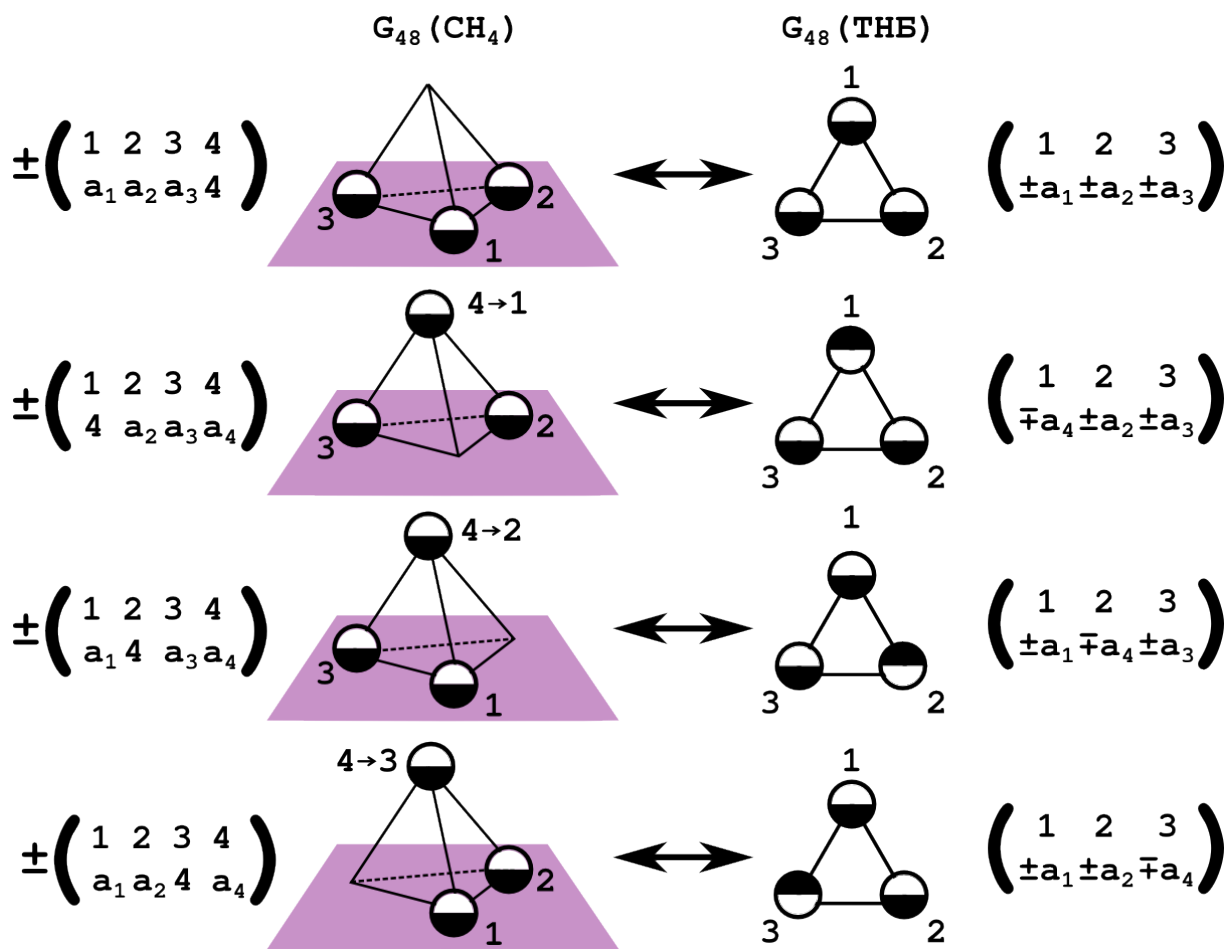


Рис. 3.2 Построение изоморфизма между $G_{48}(\text{CH}_4)$ и $G_{48}(\text{THB})$. В каждой k -й ячейке, обозначенной кружком, находится элемент a_k , белый/черный цвет кружков соответствует +/-, соответственно.

перестановкам атомов - инверсиям, которые не приводят к разрывам химических связей. Стоит заметить, что группы точечной симметрии ($G_{\text{ТС}}$) для каждой конфигурации ядер также являются подгруппами МС и ППИЯГ [90, 165, 166]. Поскольку только действия операций пространственной симметрии не переводят конформацию в другую, эквивалентную ей, то группы ТС для каждой конформации являются стабилизаторами (стационарными подгруппами) ГМС в пространстве возможных конфигураций ядер [167], из чего следует, что вырожденность каждой конформации ($N_{\text{эkv.}}$) является длиной орбиты данной точки относительно действия ГМС. Тогда для этих чисел верно выражение [167]:

$$N_{\text{эkv.}} = \frac{|G_{\text{МС}}|}{|G_{\text{ТС}}|}, \quad (3.2)$$

где $|G|$ – это порядок соответствующей группы (число элементов в группе, поскольку в данном случае группы – конечные). Проанализировав таблицу 3.2, легко прийти к выводу, что $|G_{\text{МС}}(\text{ТНБ})| = 96$ для 1,3,5-тринитробензола. Групп данного порядка существует достаточно много, но среди точечных групп пространственной симметрии подобных нет. В приложениях химической физики достаточно часто фигурирует группа G_{96} [90, 168–171], которая соответствует, например, ППИЯГ димера CO/CO^+ [172]. То, что для 1,3,5-тринитробензола $G_{\text{МС}}(\text{ТНБ}) = G_{96}$ можно понять из того, что G_{96} является ГМС для D_3 -симметричной молекулы трифенилборана, но это можно показать и в явном виде. Для этого нужно построить изоморфизм с группой G_{96} для другой системы. К сожалению, задача о построении изоморфизма для 2х групп является алгоритмически неразрешимой [173], поэтому подобное построение в общем случае требует проверки перебором всех возможных отображений одной группы в другую. Хотя для 1,3,5-тринитробензола это достаточно легко можно осуществить, если рассмотреть $G_{96} = G_{48}(\text{CH}_4) \otimes S_2$, где \otimes – прямое произведение групп, $G_{48}(\text{CH}_4) = T_d \otimes C_i$ – ППИЯГ для метана, а группа $S_2 = \{e, \epsilon\}$ перестановочна с элементами $G_{48}(\text{CH}_4)$ [172]. Видно, что операция отражения в плоскости бензольного кольца ($\hat{\sigma} : (\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3) \rightarrow (-\varphi_1, -\varphi_2, -\varphi_3)$) перестановочна с остальными элементами $G_{\text{МС}}(\text{ТНБ}) = G_{96}(\text{ТНБ})$, поэтому $G_{96}(\text{ТНБ}) = G_{48}(\text{ТНБ}) \otimes C_s$. Таким образом, задача сводится к установлению изоморфизма $G_{48}(\text{CH}_4) = G_{48}(\text{ТНБ})$. Группа T_d , как известно, изоморфна группе перестановок для 4х элементов $\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ a_1 & a_2 & a_3 & a_4 \end{pmatrix} (S_4)$. Обозначим применение инверсии как “–”, а её отсутствие как “+”, тогда $G_{48}(\text{CH}_4)$ состоит из элементов $\pm \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ a_1 & a_2 & a_3 & a_4 \end{pmatrix}$. Аналогично, если рассматривать $G_{48}(\text{ТНБ})$, каждый элемент можно рассматривать как $\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ \pm a_1 & \pm a_2 & \pm a_3 \end{pmatrix}$, т.е. комбинацию перестановки углов $(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3)$ и их поворота на 180° (поворот обозначен как “–”, а отсутствие как “+”). Тогда изоморфизм можно построить указанным на рис. 3.2 способом.

Ещё одним аспектом применения симметрии является её использование для ре-

шения уравнения Шрёдингера для ДБА:

$$\underbrace{\left(\overbrace{-\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \frac{\partial}{\partial \varphi_i} B_{ij}(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3) \frac{\partial}{\partial \varphi_j} + V(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3)}^{\hat{T}} \right)}_{\hat{H}_{\text{ДБА}}^{(3\text{D})}} \psi_k = E_k \psi_k .$$

Для решения данной задачи автором был выбран пакет программ к.х.н. А.В. Абраменкова Vib3D [165], написанный на языке Fortran. В данном пакете решается прямая спектроскопическая задача методом Ритца [163] в базисе функций $f_{sc}(n_1\varphi_1) \cdot f_{sc}(n_2\varphi_2) \cdot f_{sc}(n_3\varphi_3)$, где $n_i = 0, 1, 2, \dots$, а f_{sc} – это синус или косинус. Для решения данной задачи функции B_{ij} и V аппроксимируются с помощью программы Approx3D из пакета Vib3D функциями вида $\sum_l c_l f_{sc}(n_{l1}\varphi_1) \cdot f_{sc}(n_{l2}\varphi_2) \cdot f_{sc}(n_{l3}\varphi_3)$ по точкам, рассчитанным из релаксированного сечения ППЭ. Исходя из эквивалентности координат $(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3)$ следует, что $B_{ii} = B_{11} \forall i$ и для $i \neq j$ $B_{ij} = B_{ji} = B_{12}$. Для успешной же аппроксимации функций B_{ij} и V требуется симметризовать базисные функции исходя из требований группы МС $G_{96}(\text{ТНБ})$. Рассмотрим эти требования на примере ППЭ (для кинематических коэффициентов B_{ij} эти требования будут теми же):

- $V(\varphi_i) = V(\varphi_i + 180^\circ) \Rightarrow$ для каждого угла в $f_{sc}(n_i\varphi_i)$ может быть только чётный или нулевой n_i ;
- т.к. $V(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3) = V(\varphi_{a_1}, \varphi_{a_2}, \varphi_{a_3})$, где a_i – результат перестановки углов $\sigma = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ a_1 & a_2 & a_3 \end{pmatrix}$, то аппроксимация должна иметь вид: $V = \sum_l c_l \sum_\sigma f_{sc}(n_{a_1}\varphi_{a_1}) \cdot f_{sc}(n_{a_2}\varphi_{a_2}) \cdot f_{sc}(n_{a_3}\varphi_{a_3})$, где \sum_σ – сумма по всем уникальным перестановкам;
- поскольку $V(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3) = V(-\varphi_1, -\varphi_2, -\varphi_3)$, то каждый элемент $f_{sc}(n_1\varphi_1) \cdot f_{sc}(n_2\varphi_2) \cdot f_{sc}(n_3\varphi_3)$ может состоять только из 3-х косинусов или из 2-х синусов и одного косинуса.

В соответствии с этими требованиями были построены аппроксимации для V (из 96 функций) и B_{ij} (из 36 функций) с $n_i = 0, 2, 4$, на основе которых были рассчитаны нижние колебательные уровни для торсионных колебаний нитрогрупп в 1,3,5-тринитробензоле.

Торсионные колебания нитрогрупп в 1,3,5-тринитробензоле в гармоническом приближении преобразуются по неприводимым представлениям A''^+ и E''^+ группы D_{3h} .

Исходя из характеров неприводимых представлений группы G_{96} [172] можно построить корреляции данных неприводимых представлений D_{3h} с группой МС 1,3,5-тринитробензола:

$$A'' = A_1''^+ \oplus A_1''^- \oplus F_1''^+ \oplus F_1''^- ,$$

$$E'' = E''^+ \oplus E''^- \oplus F_1''^+ \oplus F_1''^- \oplus F_2''^+ \oplus F_2''^- ,$$

(индексы “+” и “-” в данном случае обозначают симметричность и антисимметричность относительно операции замены всех углов φ_i на $\varphi_i + 180^\circ$). Из данного результата, например, следует, что нулевой колебательный уровень в приближении ДМА (имеющий симметрию A'') в модели ДБА должен расщепиться на 8 уровней из-за туннелирования. Численный расчёт показал, что барьеры для данной системы оказываются слишком высокими для наблюдения этого эффекта (барьер для поворота одной нитрогруппы, как и в нитробензоле, близок к 1500 см^{-1}). Т.е. в нитробензоле и 1,3,5-тринитробензоле конформеры локализованы в своих ямах.

Оценка числа уникальных конформеров, необходимых для построения динамической модели. При построении многомерных динамических моделей для ГЭ, как уже упоминалось, необходимы многомерные сечения ППЭ. В случае 1,3,5-тринитробензола при шаге сканирования $\Delta\varphi_i = 30^\circ$ из 1728 точек полной ППЭ уникальных конформаций оказалось всего 32. Было бы существенно проще, если бы можно было предсказывать число уникальных конформеров. К счастью, на основе уравнения 3.2 можно получить нижнюю оценку для числа уникальных конфигураций. Обозначим группу точечной симметрии каждой уникальной конформации как S_i , $i = 1, 2, 3, \dots, N_{\text{уник.}}$, причем $|S_1| \leq |S_2| \leq \dots \leq |S_{N_{\text{уник.}}}|$. Очевидно, что из уравнения 3.2 число уникальных конфигураций связано с полным числом точек на ППЭ $N_{\text{полн.}} = \prod_{n=1}^{N_{\text{ДБА}}} (360^\circ / \Delta\varphi_n)$ как:

$$N_{\text{полн.}} = \sum_{i=1}^{N_{\text{уник.}}} \frac{|G_{\text{МС}}|}{|S_i|} \leq \sum_{i=1}^{N_{\text{уник.}}} \frac{|G_{\text{МС}}|}{|S_1|} = \frac{|G_{\text{МС}}|}{|S_1|} N_{\text{уник.}} ,$$

где $N_{\text{ДБА}}$ – число координат ДБА для скана, φ_n – шаг скана для n -й координаты. Из данного неравенства следует оценка снизу для числа уникальных конформаций:

$$N_{\text{уник.}} \geq N_{\text{полн.}} \frac{|S_1|}{|G_{\text{МС}}|} .$$

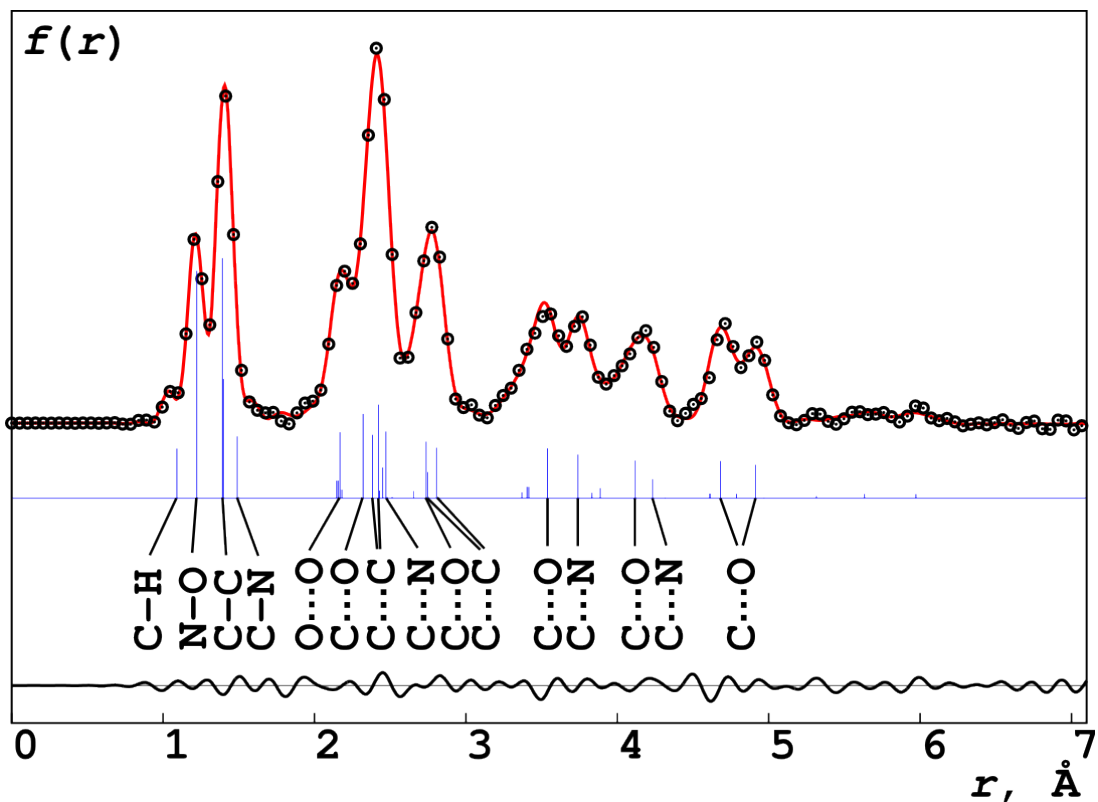


Рис. 3.3 Сравнение экспериментальной и теоретической кривых радиального распределения $f(r)$ для нитробензола.

Справедливость данного неравенства легко проверить по имеющимся данным для 1,3,5-тринитробензола: $32 \geq 1728 \cdot 1/96 = 18$. Положить $|S_1| = |C_1| = 1$ в общем случае нельзя. Простейший контрпример для этого – нитробензол. При внутреннем вращении $|S_1| = |C_2| = 2$ (при $0^\circ < \varphi < 90^\circ$). Стоит заметить, что при уменьшении шага сканирования φ_n , отношение $N_{\text{уник.}}$ к полученной здесь оценке будет стремиться к 1. Связано это с тем, что в конфигурационном пространстве объем малосимметричных конформаций существенно больше, чем всех симметричных. Проиллюстрировать это можно вновь на примере 1,3,5-тринитробензола. При шаге сканирования $\Delta\varphi_n = 10^\circ$ $N_{\text{полн.}} = 36^3 = 46656$, а уникальных конфигураций из них всего $580 \geq 486$. Соответственно, при $\Delta\varphi_n = 30^\circ$, $32/18 \approx 1.8$, а при $\Delta\varphi_n = 10^\circ$, $580/486 \approx 1.2$.

3.3. Структурный анализ

Экспериментальные данные ГЭ для обсуждаемых молекул были получены в Будапештском университете технологии и экономики в группе профессора И. Харгит-

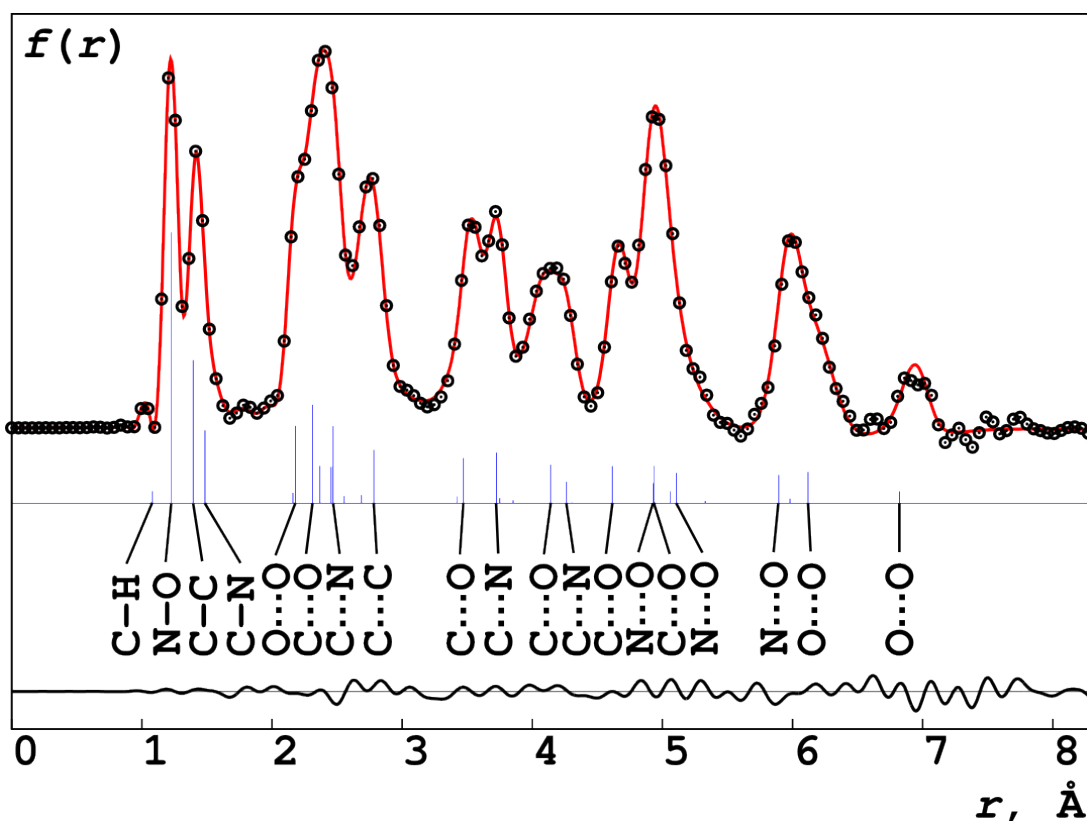


Рис. 3.4 Сравнение экспериментальной и теоретической кривых радиального распределения $f(r)$ для 1,3,5-тринитробензола.

таи. Квантово-химические расчёты квадратичных и кубических полей были выполнены д.х.н. Л.С. Хайкиным и к.х.н. О.Е. Грикиной в программе Gaussian 03 [29]. Приближение расчёта для нитробензола было MP2(full)/aug-cc-pVTZ, а для 1,3,5-тринитробензола – MP2(full)/cc-pVTZ. Структурный анализ молекул нитробензола и 1,3,5-тринитробензола был выполнен при помощи программы Large. Для квадратичных и кубических полей были использованы наборы масштабирующих множителей, полученные д.х.н. Л.С. Хайкиным по экспериментальным спектроскопическим частотам. В качестве ППЭ для ДБА в случае нитробензола было использовано решение обратной задачи по экспериментальным частотам торсионных колебаний (см. раздел 3.2.1.2). Для 1,3,5-тринитробензола был использовано 3-мерное сечение ППЭ в приближении MP2(full)/cc-pVTZ. В случае нитробензола предполагалась симметрия C_{2v} для равновесной конфигурации, а оставшиеся геометрические параметры варьировались в нескольких группах:

1. длины связей:

нитробензол : 1,3,5-тринитробензол

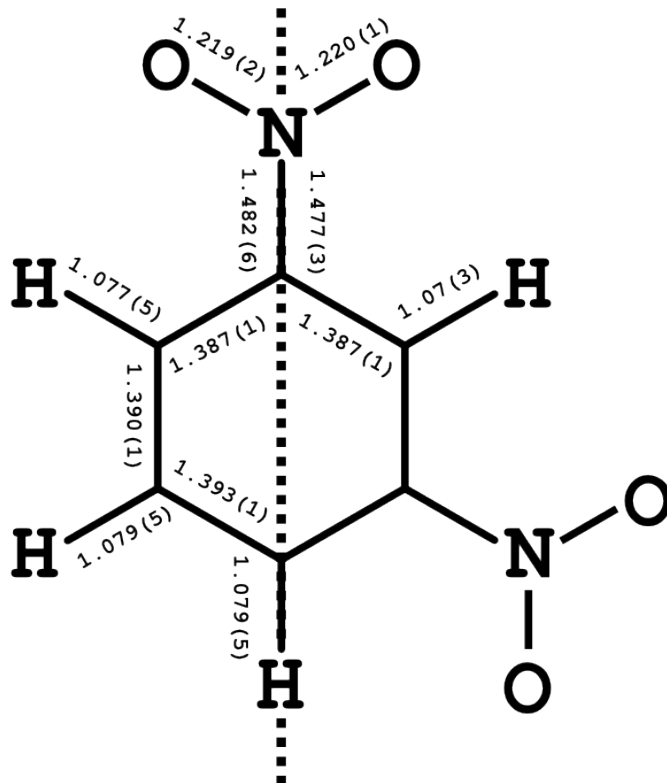


Рис. 3.5 Сравнение r_e длин связей в нитробензоле и 1,3,5-тринитробензоле. В бензоле $r_e(\text{C-C})=1.3917 \text{ \AA}$, а $r_e(\text{C-H})=1.0820(3) \text{ \AA}$ [174].

- $r(\text{N-O})$;
- $r(\text{N-C})$;
- все $r(\text{C-C})$;
- все $r(\text{C-H})$;

2. валентные углы:

- $\angle(\text{ONO})$;
- $\angle(\text{ONC})$;
- $\angle(\text{NCC})$;
- $\angle(\text{C(H)C(N)C(H)})$;
- $\angle(\text{C(N)C(H)C(H)})$;
- все $\angle(\text{C(H)C(H)C(H)})$;
- $\angle(\text{HCC(N)})$;
- все $\angle(\text{HCC(H)})$, в 2х аналогичных группах (чтобы смежные углы не ва-

нитробензол : 1,3,5-тринитробензол

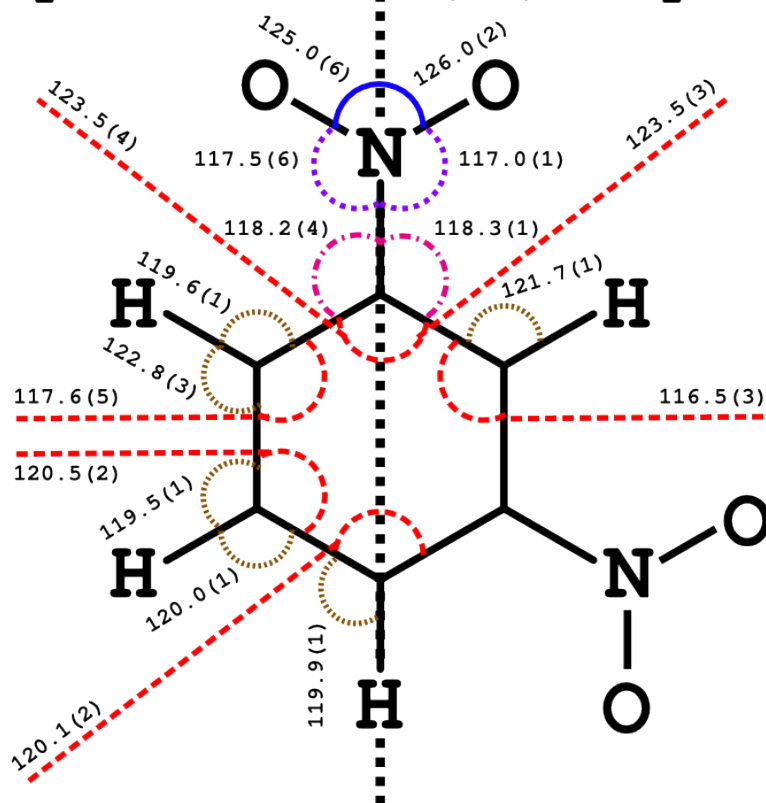


Рис. 3.6 Сравнение углов \angle_e в нитробензоле и 1,3,5-тринитробензоле. В бензоле $\angle_e(CCC)=\angle_e(CCH)=120.0^\circ$ [174].

рырировались вместе).

Из них 6 параметров были независимыми, а оставшиеся 7 – зависимыми. Уточнение геометрии велось по данным ГЭ и вращательным постоянным для 9-ти изотопомеров [16,17,19]. Для равновесной геометрии 1,3,5-тринитробензола была фиксирована симметрия D_{3h} , все геометрические параметры были варьируемы независимо. Кривые радиального распределения приведены на рисунках 3.3 (нитробензол) и 3.4 (1,3,5-тринитробензол), а полученные равновесные геометрические параметры – на рисунках 3.5 (длины связей) и 3.6 (углы). R_f в случае нитробензола составил 5.0 %, а в случае 1,3,5-тринитробензола – 4.3 %. Уточненные структуры также доступны по адресам <http://molwiki.org/wiki/C6H5NO2-1> и <http://molwiki.org/wiki/C6H3N3O6-1>.

Из полученных данных видно, что в случае нитробензола влияние нитрогруппы на параметры кольца следующее: чем ближе угол или связь к нитрогруппе, тем короче связи С–С и С–Н и меньше углы ССС, причём эффект затухает достаточно

быстро. Это похоже на влияние фторирования на деформацию бензольного кольца [56]. Геометрические параметры 1,3,5-тринитробензола очень близки к их аналогам в молекуле нитробензола, что говорит о том, что влияние нитрогрупп друг на друга практически не передаётся через кольцо. На основании этого мы можем сделать вывод, что нитрогруппа достаточно слабо сопряжена с π -системой бензольного кольца. Косвенным подтверждением может служить очень низкая частота торсионных колебаний нитрогрупп.

Глава 4

Структура молекулы пиразинамида в газовой фазе

Результаты, изложенные в данной главе, были опубликованы в статье [59].

4.1. Предыдущие исследования молекулы пиразинамида

Пиразинамид – это противотуберкулёзный препарат [53]. Из-за этого факта он многократно становился объектом изучения различных исследователей [53, 175–184]. Достаточно много внимания уделялось его кристаллическим модификациям [181–183], а также ко-кристаллам пиразинамида с другими молекулами [185, 186]. Таким образом, структура молекулы пиразинамида в кристалле является хорошо изученной [175, 181–183].

Свойства одиночной молекулы пиразинамида также многократно становились объектом исследования [176–180, 184]. Колебательные характеристики данной молекулы изучались многократно, причём в различных матрицах, растворах и газовой фазе [176–180]. Пиразинамид также был исследован ЯМР и спектроскопией в ультрафиолетовой и видимой областях [177, 178]. Естественно, для изучения различных структурных и динамических аспектов молекулы пиразинамида в газовой фазе применялись и чисто расчётные методы молекулярного моделирования [177–180, 184]. Чаще всего они помогали интерпретировать экспериментальные данные [177–180], но имели место и чисто расчётные работы для пиразинамида [184]. В них иссле-

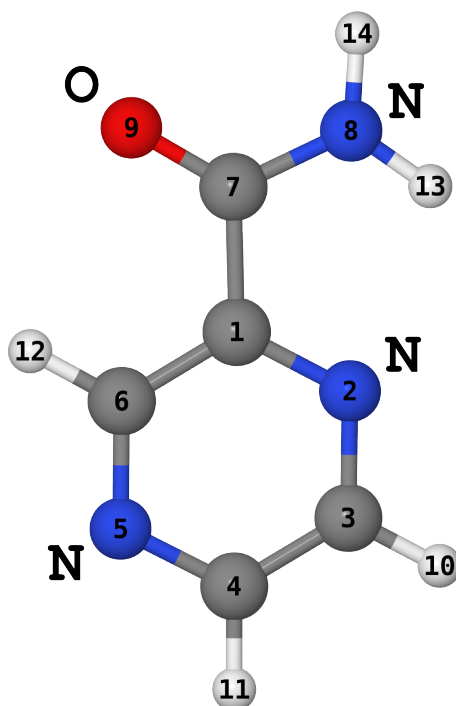


Рис. 4.1 Структура пиразинамида и используемая в данной работе нумерация атомов в нём.

довалась геометрия пиразинамида [178, 180, 184], его таутомерно-конформационный состав [177, 180, 184], колебательные частоты [177–180] и свойства димеров пиразинамида [180]. В частности, из этих данных нам известно, что при температурах порядка нескольких сот Кельвинов свободная молекула пиразинамида существует в одной таутомерной форме и в одном, достаточно жёстком, конформере, стабилизированном внутримолекулярной водородной связью N2–H13 [180]. Но до сих пор ни одного экспериментального исследования структуры пиразинамида в газовой фазе так и не проводилось.

4.2. Расчётная часть

Оптимизация геометрии пиразинамида была проведена в приближении MP2(full)/cc-pwCVTZ и B3LYP/def2-SVPD с использованием пакета Firefly 8 [31]. То же ПО было использовано для расчёта релаксированного сечения ППЭ в приближении MP2(fc)/def2-TZVP вдоль торсионного угла OCCN от 0° до 75°, с шагом 15°. Последующий расчёт гармонического и кубических полей, а также расчёт ангармонического колебатель-

Таблица 4.1 Параметры эксперимента ГЭ пиразинамида.

Параметр		SD	LD
$d_{\text{сопло-пластинка}}$	[мм]	193.9	362.3
U	[КВ]	60	60
λ	[Å]	0.049895	0.049597
$T_{\text{сопло}}$	[°C]	128	126
$p_{\text{колонна}}$	[Па]	$3 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$
$t_{\text{регистрации}}$	[сек]	60	29
диапазон по s	[Å ⁻¹]	6.6 – 34.6	3.4 – 20.0
число точек перегиба		1	1

ного спектра по теории возмущений 2го порядка (VPT2), был выполнен в приближении V3LYP/def2-SVPP с использованием программы GAMESS US [32]. Параметры $r_e - r_a$, l и κ (см. уравнение 1.2) для всех межатомных термов были рассчитаны программой Large [94] в динамической модели с явным учётом ППЭ для торсионного колебания амидной группы. Для этого были использованы квадратичное и кубическое поле и сечение ППЭ вдоль координаты торсионного колебания в приближениях V3LYP/def2-SVPD и MP2(fc)/def2-TZVP соответственно.

4.3. Экспериментальная часть

Экспериментальные данные ГЭ для гистамина были получены в лаборатории электронографии молекул МГУ им. М.В. Ломоносова на приборе ЭГ-100 М. Образец пиразинамида с чистотой 99 % был приобретён в компании Acros Organics и использован без последующей очистки. Дифракционные картины были сняты к.х.н. А.Н. Рыковым с длинного (LD) и короткого (SD) расстояний сопло-пластинка и зарегистрированы на фотоплёнку MACO EM-Film EMS. В качестве газового стандарта был использован CCl₄. Изменение длины волны электронов во время эксперимента в случаях LD и SD не превышало 0.05 %. Дифракционные картины были переведены в цифровой вид при помощи коммерческого сканера Epson Perfection 4870 Photo, после чего преобразованы в кривую $I(s)$ при помощи описанной методики [126]. Параметры эксперимента приведены в таблице 4.1.

4.4. Структурный анализ молекулы пиразинамида

4.4.1. Проверка качества колебательных параметров ГЭ

Поскольку при решении обратной структурной задачи не предполагалось варьирование колебательных амплитуд, то весьма важным представлялась оценка качества амплитуд, полученных из квадратичного и кубического силовых полей решением прямой колебательной задачи. Эти поля были рассчитаны в приближении B3LYP/def2-SVPD. В этом же приближении был произведён расчёт теоретического ангармонического спектра. Для этого была использована модель VPT2, т.е. теория возмущений 2-го порядка к гармоническому приближению. Помимо квадратичных полей в данном случае рассчитываются ещё и кубическое поле и полудиAGONАЛЬНЫЕ элементы квартичного поля [187]. Данная модель была использована в том виде, в каком она реализована в пакете GAMESS US [32]. Полученные результаты имели вид “частота перехода – интенсивность перехода”, поэтому они были конвертированы в непрерывную кривую при помощи Гауссовых функций с полушириной пика 10 см^{-1} . Экспериментальные данные колебательной ИК спектроскопии в газовой фазе для пиразинамида были взяты из NIST Chemistry Webbook [188]. Визуальное сопоставление теории и эксперимента приведено на рис. 4.2. Наиболее важными для расчёта колебательных амплитуд являются валентные колебания. Как видно из рис. 4.2, наиболее хорошее согласие теории и эксперимента наблюдается в области $1000\text{--}2000 \text{ см}^{-1}$. Именно эта область и соответствует валентным колебаниям связей C–C, C–N, C–O, N–O [64]. В области валентных колебаний C–H и O–H ($\nu > 2500 \text{ см}^{-1}$) несогласие между теоретическим и экспериментальным спектром весьма существенно, и, хотя это расхождение и может быть следствием недостаточности модели VPT2 для описания данных колебательных движений [92], соответствующие параметры будут слабо влиять на результат анализа данных ГЭ, поскольку рассеяние на атомах водорода существенно меньше, чем на атомах 2-го периода.

Таким образом, предварительное сравнение теоретического колебательного спектра с экспериментальным показало принципиальную возможность использования рассчитанных амплитуд без их варьирования.

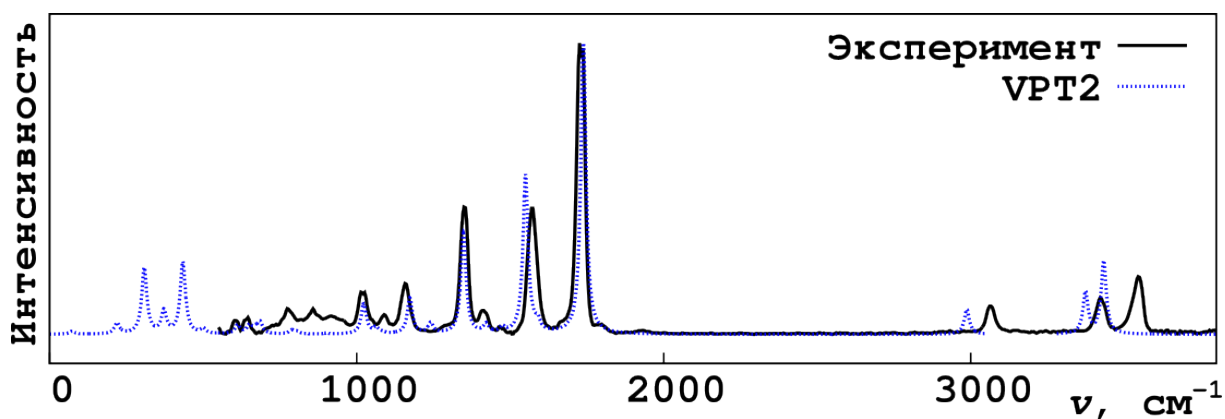


Рис. 4.2 Сравнение экспериментального (непрерывная линия) и теоретического (пунктир) спектров ИК для пиразинамида в газовой фазе.

4.4.2. Решение обратной структурной задачи

Для решения обратной структурной задачи использовался пакет UNEX [125]. Была принята статическая модель с одним конформером. Это было сделано, поскольку разница между параметрами $r_e - r_a$, l и κ , рассчитанными в динамической модели с явным учётом торсионного колебания аминогруппы в программе Large [94] и полученными из статической модели в программе ElDiff [89], была незначительна, т.е. данная молекула является жесткой. Впрочем, это было очевидно, поскольку аминогруппа зафиксирована в плоскости кольца водородной связью $H13 \cdots N2$ и взаимодействием атома кислорода в аминогруппе с водородом в кольце пиразина. Для того, чтобы обратная задача была корректной, был использован метод регуляризации по квантово-химическим геометрическим параметрам, полученным в приближении MP2(full)/cc-pwCVTZ. Данное приближение является хорошо зарекомендовавшим себя для использования в случае молекул, составленных из атомов, находящихся в таблице Менделеева не далее 2-го периода [189]. В результате оптимизации был получен $R_f = 3.2\%$ (кривые радиального распределения можно найти на рис. 4.3). Полученный результат (т.е. хорошее согласие между моделью и экспериментом), в частности, говорит нам о том, что изначальное предположение о том, что амплитуды в приближении B3LYP/def2-SVPD являются достаточно качественными, являлось верным. Полученные значения длин связей (см. таблицу 6.3) и валентных углов (см. таблицу 6.4) пиразинамида находятся в Приложении к данной работе, декартовы координаты уточнённой r_e -геометрии доступны в сети “Интернет” по адресу

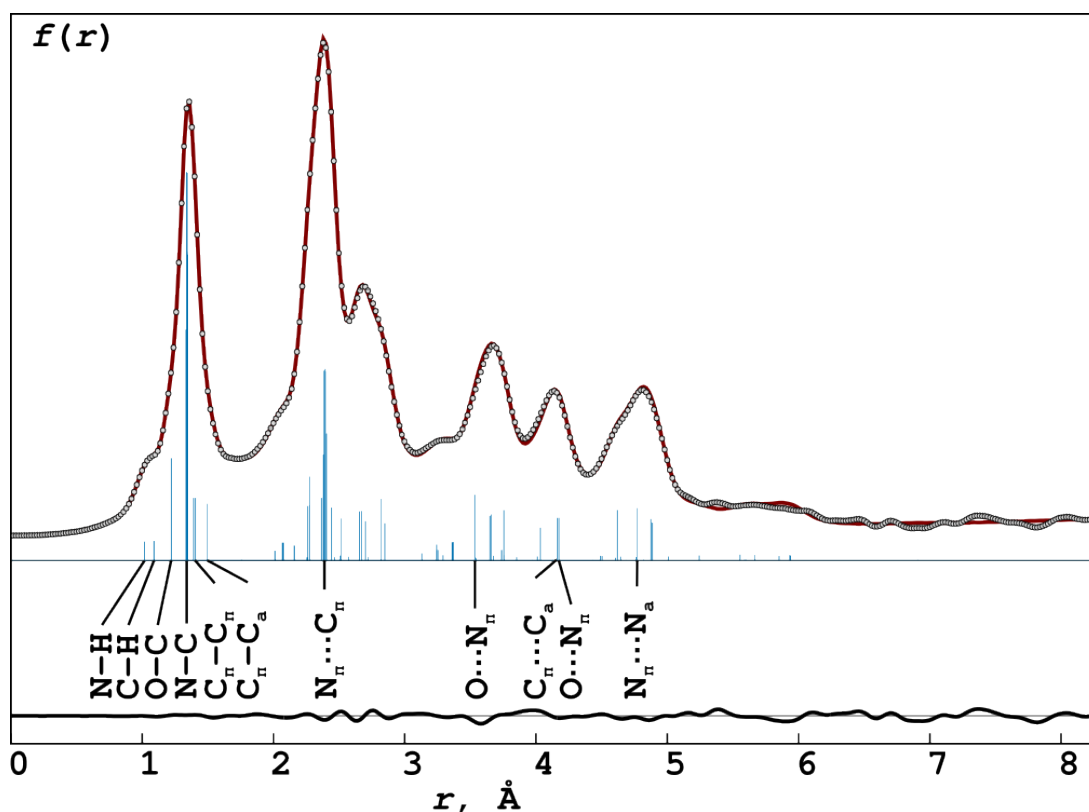


Рис. 4.3 Сравнение экспериментальной и теоретической кривых радиального распределения $f(r)$ для пиразинамида.

<http://molwiki.org/wiki/C5H5N3O-1>.

4.4.3. Деформация кольца пиразина при замещении водорода аминогруппой

Рассмотрим характер деформации кольца пиразина при введении заместителя – амидной группы. Для незамещённого пиразина имеются две экспериментальные работы по ГЭ [190, 191]. К сожалению, более старая из них [191] содержит неправильно установленную структуру, поскольку $r_g(\text{C} - \text{N}) = 1.403(4) \text{ \AA} > r_g(\text{C} - \text{C}) = 1.339(2) \text{ \AA}$, то есть, по всей видимости, при интерпретации данных ГЭ эти термы были перепутаны. Это легко предположить, поскольку подобные значения противоречат квантово-химическим расчётам для самой молекулы пиразина, другим экспериментальным исследованиям методами ГЭ и ЯМР [190], а также простейшим структурным представлениям, поскольку связи C–N почти всегда короче своих C–C аналогов. Поэтому сравнение велось с данными из более поздней работы [190]. Поскольку тем-

Таблица 4.2 Геометрические параметры ароматического кольца в молекулах пиразинамида и пиразина.

Параметр ^a	Пиразинамид		Параметр	Пиразин [190]
	r_e	$r_a(400\text{K})$		$r_a(350\text{K})$
$r_{\text{C1-C6}}$	1.404(2)	1.406(2)	$r_{\text{C-C}}$	1.397(3)
$r_{\text{C3-C4}}$	1.390(2)	1.391(2)		
$r_{\text{C1-N2}}$	1.341(3)	1.348(3)	$r_{\text{C-N}}$	1.338(1)
$r_{\text{C3-N2}}$	1.333(3)	1.343(3)		
$r_{\text{C4-N5}}$	1.326(3)	1.335(3)		
$r_{\text{C6-N5}}$	1.331(3)	1.339(3)		
$r_{\text{C3-H}}$	1.082(8)	1.092(8)	$r_{\text{C-H}}$	1.099(4)
$r_{\text{C4-H}}$	1.082(8)	1.093(8)		
$r_{\text{C6-H}}$	1.080(8)	1.091(8)		

^a – в пиразинамиде w_{GED}^{σ} для длин связей C–C и C–N равны (в численной реализации) 1, а для C–H 0.02.

пературы эксперимента ГЭ в нашем случае и в случае пиразина близки (400 и 350 К, соответственно), то возможно прямое сравнение параметров r_a (см. таблицу 4.2). Первое, что бросается в глаза – это то, что связь C1–C6 удлинена, а C3–C4 укорочена относительно C–C в пиразине. Выраженность эффекта на стороне кольца, противоположной заместителю, говорит о том, что амидная группа сильно сопряжена с кольцом пиразина в отличие от нитрогрупп в нитробензоле и 1,3,5-тринитробензоле. Связи C–N2 увеличиваются относительно тех, что в пиразине, в большую сторону, в то время как связи C–N5 почти не изменяются (в рамках погрешности экспериментального определения). Возможно, это связано с тем, что атом N2 связан водородной связью с H13, и поэтому на нём несколько понижена электронная плотность. Заметим, что связь C1–N2 при этом существенно длинее связи C3–N2. Это результат того, что связь C3–N2 находится дальше от заместителя, то есть, по-видимому, это проявление индукционного эффекта. Длины связей C–H в пиразине и пиразинамиде равны с точностью до погрешностей, и сказать чего-то более определённого о них, к сожалению, нельзя.

Глава 5

Структура свободных молекул гистамина и их таутомерно-конформационная динамика в газовой фазе

Результаты, изложенные в данной главе, были опубликованы в статье [58].

5.1. Проблема таутомерно-конформационной динамики в молекуле гистамина

Гистамин (см. рис. 5.1) является биологически активной молекулой, участвующей, например, в биохимических процессах, ответственных за проявление аллергических реакций [51, 52]. Для удобства введем несколько обозначений:

- атомы, находящиеся в имидазольном кольце гистамина, будем указывать нижним индексом “им”;
- атомы, принадлежащие боковой цепи этиламина $-(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$, будем обозначать нижним индексом “эа”;
- атом азота $\text{N}_{\text{им}}$, находящийся рядом со связью $\text{C}_{\text{им}}-\text{C}_{\text{эа}}$ (т.е. ближайший к боковой цепи $-(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$), обозначается N1 ;

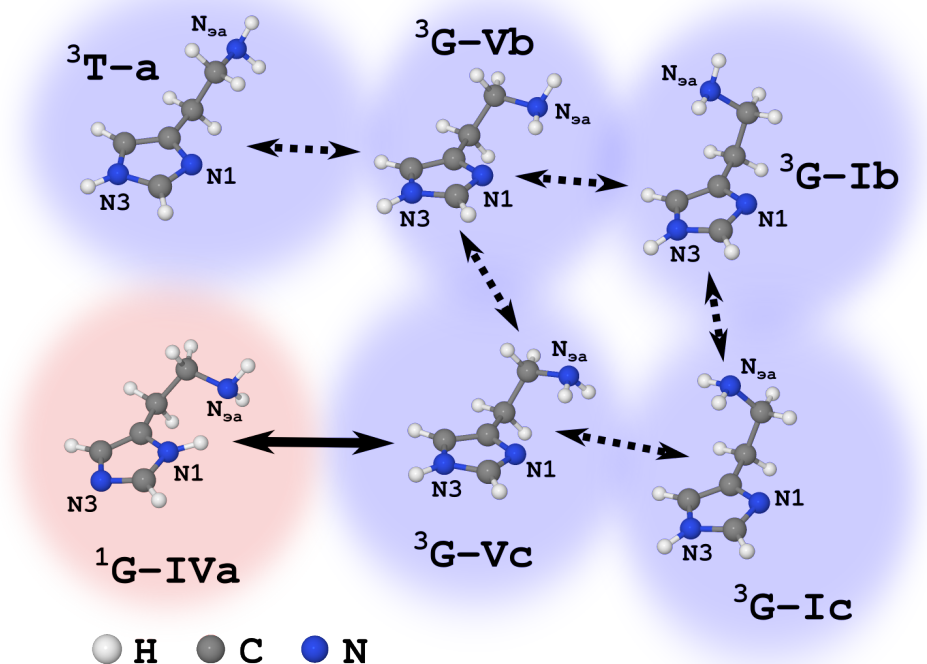


Рис. 5.1 Наиболее заселённые при $T = 393$ K конформеры гистамина. Синий и розовый фоны обозначают таутомеры N1H и N3H соответственно. Сплошная стрелочка обозначает путь таутомерного превращения, пунктирные стрелочки обозначают пути превращения конформеров в таутомере N3H.

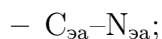
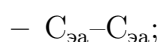
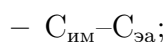
- атом азота $N_{\text{им}}$, которой находится в имидазольном кольце дальше от связи $C_{\text{им}}-C_{\text{эа}}$ – как N3.

Гистамин также представляет большой интерес с точки зрения структурной химии и внутримолекулярной динамики. Его молекула может существовать в виде 2х таутомеров в зависимости от нахождения атома водорода на азоте в имидазольном кольце:

- N1H (конформеры, соответствующие этому таутомеру, будут обозначаться верхним индексом “1”),
- N3H (конформеры, соответствующие этому таутомеру, будут обозначаться верхним индексом “3”).

Боковая цепь $-(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ является очень нежёсткой. У неё можно выделить 4 ДБА:

- 3 внутренних вращения вокруг связей:



- инверсия амидной группы $-NH_2$.

Наличие этих степеней свободы приводит к большому разнообразию конформеров (см. рис. 5.1). Этот конформационный состав был неоднократно исследован методами квантовой химии и вращательной спектроскопии [22, 23], и в данной работе мы будем использовать введенные ранее названия для конформеров гистамина. В частности, было обнаружено, что соотношение конформеров ^1G-IVa , ^3G-Ib , ^3G-Ic и ^3G-Vc в экспериментах вращательной спектроскопии составляет 37:37:11:15 соответственно. Как видно из рис. 5.1, таутомер N1H присутствует в форме только одного конформера, в то время как конформационный состав N3H существенно богаче. Часть конформеров, которые должны были присутствовать в паре при 403 К (температуре эксперимента), в полученных спектрах отсутствовали (^3G-Vb и ^3T-a). Это известный эффект, связанный с тем, что при охлаждении исследуемого вещества некоторые из конформеров могут релаксировать в близлежащие [23]. Для подтверждения этого эффекта в работе [23] были рассчитаны барьеры перехода между некоторыми из конформеров.

Исследователи в работе [23] также проверяли, является ли равновесным наблюдаемое соотношение таутомерных форм N1H и N3H. Для этого они провели ещё одно получение вращательных спектров, но перед съёмкой пропустили пар гистамина через стеклянные крошки. Предполагалось, что эта поверхность будет катализировать реакцию таутомеризации, способствуя достижению таутомерного состава, более близкого к равновесному. В результате измеренное соотношение конформеров ^1G-IVa и ^3G-Ib не изменилось, что свидетельствует об установлении равновесия. Этот факт подтверждается и квантово-химическими расчётами. К сожалению, этот результат не даёт ответа на вопрос, почему данное равновесие вообще устанавливается. Дело в том, что гистамин присутствует в разных таутомерных формах в разных фазах:

- в кристалле – в виде N1H [192];

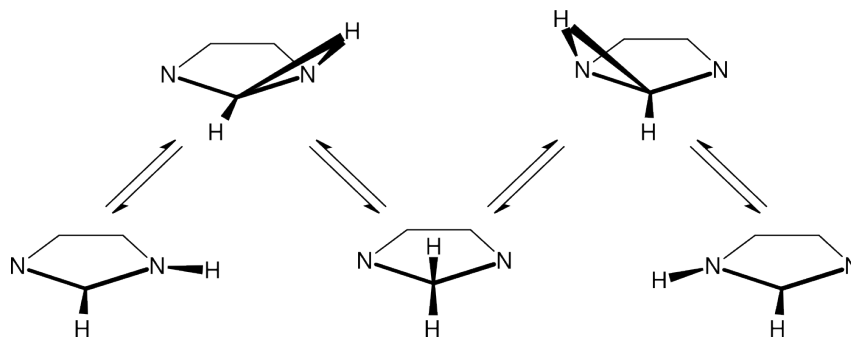


Рис. 5.2 Механизм миграции водорода в имидазоле, предложенный в работах [194, 195].

- в водном растворе – в виде N3H [193];
- в газообразном состоянии – в виде смеси N1H и N3H [22, 23].

Это позволяет предположить, что таутомерный состав в расплаве гистамина (до испарения) тоже сильно отличен от пара. В итоге возникает закономерный вопрос: каков механизм установления таутомерного равновесия? Ответа на это, к сожалению, не было дано. Правда, ранее был теоретически исследован механизм миграции водорода с одного азота на другой в имидазоле [194, 195]. Предложенный механизм представляет собой миграцию водорода по связи C–N к углероду, лежащему между азотами в кольце, с образованием высокоэнергетического таутомера имидазола (см. рис. 5.2).

Нами был проведен структурный анализ гистамина на основе данных ГЭ с использованием вращательных постоянных из работ [22, 23] и квантово-химических расчётов. В основе использованной модели лежало предположение о том, что в паре гистамина наблюдается таутомерно-конформационное равновесие. Этот вывод, как было сказано выше, был сделан в работе [23]. Для подтверждения справедливости принятого предположения необходимо было исследовать механизмы установления этого равновесия более подробно. Мы продолжили начатую в [23] работу по исследованию конформационной динамики N3H таутомера. Для этого была более подробно охарактеризована часть ППЭ таутомера N3H, заселенная при температурах 403 и 393 К, что соответствует условиям экспериментов вращательной спектроскопии [22, 23] и ГЭ. Также была сделана оценка скоростей конформационных превращений на ней. Помимо этого, был исследован механизм установления таутомерного равновесия в

паре гистамина.

5.2. Структурный анализ гистамина

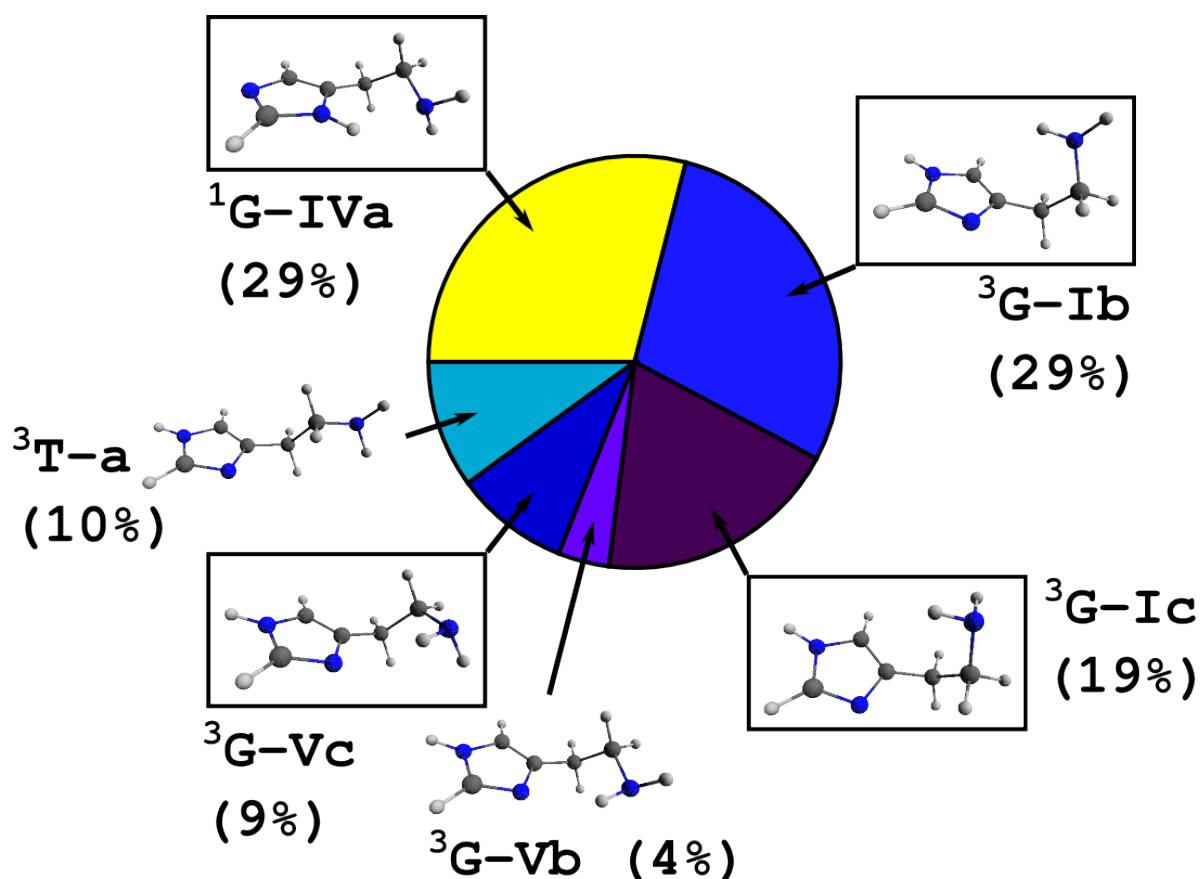


Рис. 5.3 Состав пара гистамина при 393 K в приближении $\text{MP2}(\text{fc})/\text{def2-TZVP}$. В прямоугольных рамочках изображены те конформеры, для которых имеются вращательные постоянные.

5.2.1. Проведённые расчёты

Равновесные геометрии конформеров $^1\text{G-IVa}$, $^3\text{G-Ib}$, $^3\text{G-Ic}$, $^3\text{G-Vb}$, $^3\text{G-Vc}$, $^3\text{T-a}$ и их квадратичные поля были получены в приближениях $\text{MP2}(\text{fc})/\text{def2-SVP}$ и $\text{MP2}(\text{fc})/\text{def2-TZVP}$ с использованием пакета Firefly 8 [31]. Расчёт кубических полей для этих конформеров был выполнен в приближении $\text{MP2}(\text{fc})/\text{def2-SVP}$ программой GAMESS US [32]. Для интерпретации данных ГЭ и вращательной спектроскопии были получены параметры для межатомных термов $r_e - r_a$, l и κ (см. уравнение 1.2) всех

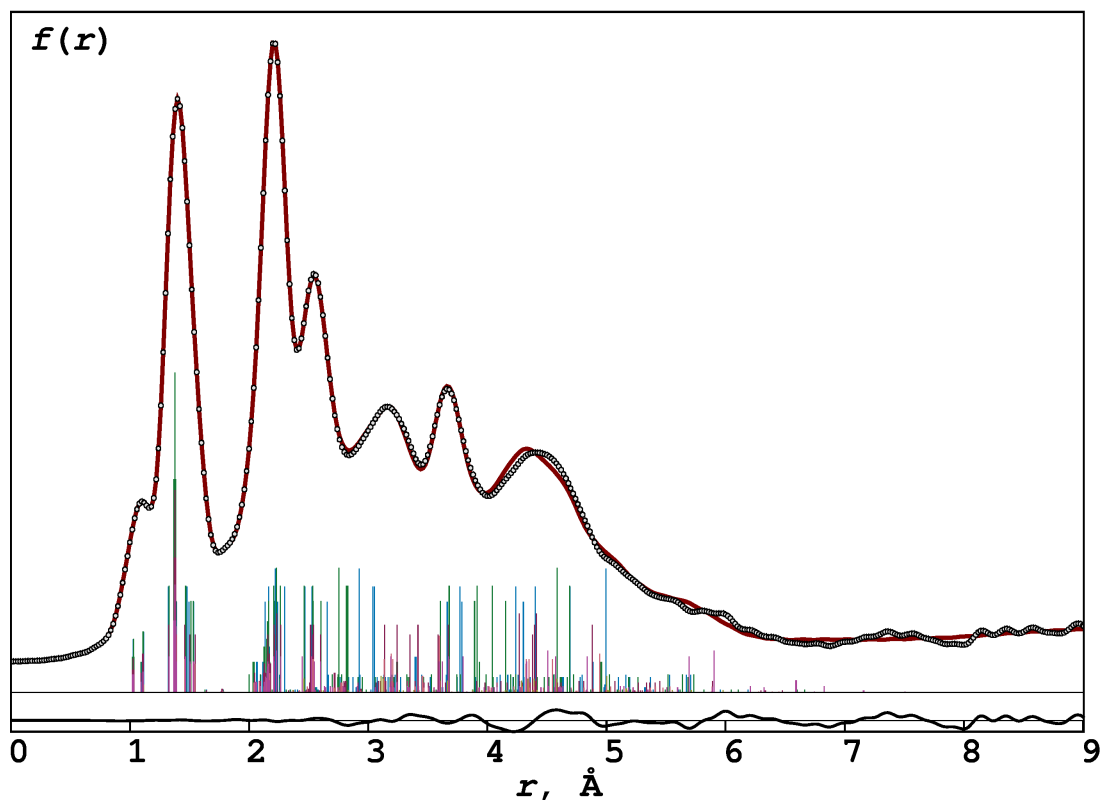


Рис. 5.4 Сравнение экспериментальной (кружки) и теоретической (сплошная линия) кривых радиального распределения ($f(r)$) для гистамина.

конформеров, а также поправки для вращательных постоянных $B_0 - B_e$ для $^1\text{G-IVa}$, $^3\text{G-Ib}$, $^3\text{G-Ic}$, $^3\text{G-Vc}$ и дейтерированных аналогов $^1\text{G-IVa}$, $^3\text{G-Ib}$ (атомы дейтерия при этом замещали только атомы водорода в имидазольном кольце и в аминогруппе [22]). Данные величины были получены на основе квадратичных и кубических полей в приближении MP2(fc)/def2-SVP, при этом они были масштабированы как $f_{ij}^{(sc)} = \gamma^2 f_{ij}$ и $f_{ijk}^{(sc)} = \gamma^3 f_{ijk}$ соответственно, с помощью рекомендованного множителя $\gamma = 0.9835$ [196]. Параметры l и $r_e - r_a$ были рассчитаны программой VibModule [197]. Поправки $B_0 - B_e$ и параметры асимметрии κ получены пакетом ElDiff [89].

5.2.2. Эксперимент газовой электронографии для гистамина

Данные ГЭ для гистамина были получены в лаборатории электронографии молекул МГУ им. М.В. Ломоносова на приборе ЭГ-100 М. Образец гистамина с чистотой 97 % был приобретён в компании Sigma-Aldrich и использован без последующей очистки. Дифракционные картины были сняты к.х.н. А.Н. Рыковым с

длинного (LD) и короткого (SD) расстояний сопло-пластинка и зарегистрированы на фотоплёнку MACO EM-Film EMS. В качестве газового стандарта использовался CCl_4 . Изменение длины волны электронов во время эксперимента в случае LD и SD не превышало 0.05 %. Дифракционные картины были переведены в цифровой вид при помощи коммерческого сканера Epson Perfection 4870 Photo, после чего преобразованы в кривую $I(s)$ при помощи программы UNEX. Параметры эксперимента приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 Параметры эксперимента ГЭ гистамина.

Parameter		SD	LD
$d_{\text{сопλο-пластинка}}$	[мм]	193.9	362.3
U	[КВ]	60	60
λ	[Å]	0.049907	0.049722
$T_{\text{сопло}}$	[°C]	122	117
$p_{\text{колонна}}$	[Па]	$3 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$
$t_{\text{регистрации}}$	[сек]	150	90
диапазон по s	[Å ⁻¹]	6.4 – 32.8	3.4 – 16.8
число точек перегиба		1	1

5.2.3. Структурный анализ и его результаты

Для решения обратной структурной задачи использовался пакет UNEX [125]. Содержание конформеров в газе было зафиксировано на значениях, пропорциональных $\exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right)$, где ΔG – энергия Гиббса в модели жёсткий ротатор-гармонический осциллятор соответствующего конформера, рассчитанная в квантово-химическом приближении MP2(fc)/def2-TZVP (см. рис. 5.3). Для конформеров $^1\text{G-IVa}$, $^3\text{G-Ib}$, $^3\text{G-Ic}$, $^3\text{G-Vc}$ были использованы вращательные постоянные, а для $^1\text{G-IVa}$, $^3\text{G-Ib}$ ещё и вращательные постоянные для дейтерированного гистамина [22, 23]. Для стабилизации задачи был использован метод регуляризации. Уточняемые геометрические параметры были стабилизированы теоретическими значениями в приближении MP2(fc)/def2-TZVP. Полученный R_f составил 3.1 %. Экспериментальная и теоретическая кривые радиального распределения $f(r)$ изображены на рис. 5.4.

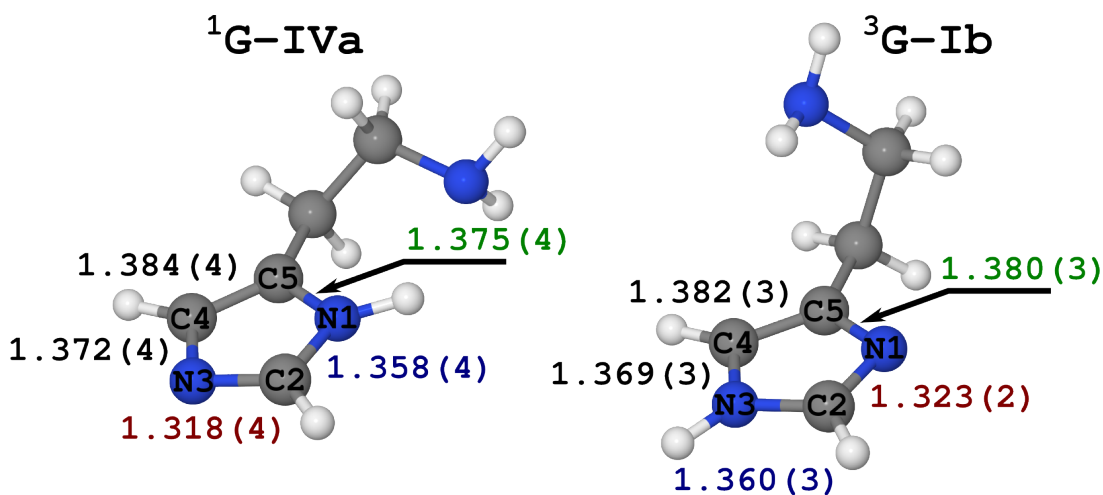


Рис. 5.5 Длины связей $r_e(C-N)$ и $r_e(C-C)$ имидазольного кольца в конформерах ^1G-IVa и ^3G-Ib гистамина. В круглых скобках приведены погрешности определения σ_{exp} .

Кратко остановимся на влиянии изменения положения водорода в кольце и конформации заместителя на строение имидазольного кольца на примере наиболее заселённых конформеров: ^1G-IVa , ^3G-Ib (см. рис. 5.5). Ограничимся рассмотрением равновесных длин связей C-N и C-C. Связи N3-C4 и C4-C5 меньше всего меняются в рассматриваемых конформерах, что вероятнее всего является результатом удалённости их от боковой цепи. При изменении положения водорода в кольце, длины связей N1-C2 и C2-N3 меняются местами, как и ожидалось. Достаточно сильное укорочение длины связи N1-C5 в ^1G-IVa относительно ^3G-Ib вероятнее всего связано с образованием внутримолекулярной водородной связи между водородом H(N1) и неподелённой электронной парой азота аминогруппы в случае ^1G-IVa .

Полученные равновесные значения длин связей и валентных углов для всех шести конформеров можно найти в Приложении к данной работе (таблицы 6.5 – 6.17), а декартовы координаты равновесных геометрий – на сайте проекта MolWiki (<http://molwiki.org/wiki/C5H9N3-1>). Поскольку значение R_f и отклонение теоретической $f(r)$ от экспериментальной достаточно маленькие, то понятно, что использованное предположение о составе пара является верным. Следовательно, необходимо найти причину таутомерно-конформационного равновесия в паре гистамина.

5.3. Конформационная динамика в N3H-таутомере гистамина

5.3.1. Методика исследования

Как было сказано в разделе 5.1., в молекуле гистамина имеются 4 несимметричных ДБА. В связи с этим полноценное сканирование ППЭ делать достаточно затратно, и даже если это удастся осуществить, то из-за высокой размерности задачи анализировать результаты напрямую будет очень сложно. Поэтому было предложено рассчитать только переходные состояния между наблюдаемыми в эксперименте конформерами ${}^1\text{G-IVa}$, ${}^3\text{G-Ib}$, ${}^3\text{G-Ic}$, ${}^3\text{G-Vb}$, ${}^3\text{G-Vc}$ и ${}^3\text{T-a}$. Поиск переходных состояний с последующим расчётом частот был проведён в приближении MP2(fc)/def2-TZVP с использованием пакета Firefly 8 [31]. Переходы между конформерами рассматривались как элементарные реакции первого порядка **Начальный конформер** $\xrightarrow{k_r}$ **Конечный конформер**, где k_r – константа скорости соответствующей реакции. Поскольку эти реакции – реакции первого порядка, то удобнее говорить в терминах среднего времени жизни молекулы $\tau_r = 1/k_r$ [198]. Чтобы охарактеризовать процесс, происходящий при охлаждении, нам нужно узнать скорости переходов между конформерами в изначальной смеси газов (в эксперименте вращательной спектроскопии это был пар при $T = 403$ К) и в смеси после охлаждения (вращательная температура обычно порядка десятков К [22]). В случае высоких температур (порядка 400 К) ДБА ведут себя в существенной степени классически, что даёт нам возможность использовать теорию активированного комплекса [198, 199], поэтому τ_r рассчитывались по уравнению Эйринга-Поляни [198]:

$$\tau_r^{-1} = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{k_B T}} . \quad (5.1)$$

В случае низких температур главную роль должны будут играть квантовые эффекты, поэтому для оценки τ_r потребуется другая модель.

5.3.2. Оценка скорости конформационных превращений при низких температурах

Рассмотрим простую одномерную модель (см. рис. 5.6):

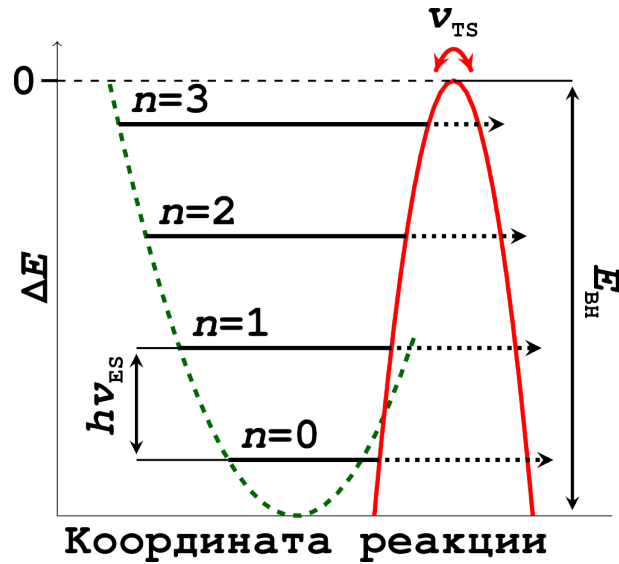


Рис. 5.6 Схема модели для оценки скорости конформационных превращений при низких температурах.

- пусть имеются уровни гармонического осциллятора с частотой ν_{ES} , причём их заселённость описывается больцмановским распределением: [200]

$$w_n = \frac{\exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right)}{z_{HO}}, \quad (5.2)$$

где w_n - заселённость n -го уровня, $E_n = h\nu_{ES}(n + 1/2)$, и z_{HO} - статсумма для гармонического осциллятора: [200]

$$z_{HO} = \frac{\exp\left(-\frac{h\nu_{ES}}{kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu_{ES}}{kT}\right)};$$

- барьер имеет форму перевёрнутой параболы

$$V_{TS}(x) = -\frac{\mu\omega_{TS}^2 x^2}{2} + E_{BH}, \quad (5.3)$$

с высотой барьера E_{BH} и модулем частоты $\nu_{TS} = \omega_{TS}/(2\pi)$ для частицы с массой μ ;

- высота барьера достаточно велика для применения формулы квазиклассической вероятности туннелирования: [201]

$$p(E) = \exp\left(\frac{4\pi\sqrt{2\mu}}{h} \int_{x_1}^{x_2} dx \sqrt{V(x) - E}\right),$$

где E – энергия уровня, μ – масса частицы, V – потенциал, x – координата, для выбранной формы барьера она принимает вид:

$$p(E) = \exp\left(2\pi \frac{\Delta E}{h\nu_{TS}}\right), \quad (5.4)$$

где $\Delta E = E - E_{BH}$.

- частота, с которой система натывается на барьер, равна ν_{ES} ;
- скорость прохождения системы, находящейся на n -м уровне, сквозь барьер равна $\tau_{r,n} = \nu_{ES}p(E_n)$ [201].

В данной модели легко ввести скорость прохождения барьера при температуре T :

$$\begin{aligned} \tau_{r,T}^{-1} &= \nu_{ES}\langle p \rangle_T = \nu_{ES} \sum_{n=0}^{\infty} p(E_n)w_n = \\ &= \nu_{ES} \exp\left(\pi \left(\frac{\nu_{ES}}{\nu_{TS}} - \frac{2E_{BH}}{h\nu_{TS}}\right)\right) \left(\frac{\exp\left(-\frac{h\nu_{ES}}{kT}\right)}{1 - \exp\left(\frac{2\pi\nu_{ES}}{\nu_{TS}} - \frac{h\nu_{ES}}{kT}\right)}\right). \end{aligned} \quad (5.5)$$

При нахождении суммы возникает условие сходимости ряда $\frac{2\pi\nu_{ES}}{\nu_{TS}} - \frac{h\nu_{ES}}{kT} < 0$. Его можно переписать в виде $T < T_{cr} = \frac{h\nu_{TS}}{2\pi kT}$, причём данное требование видно и в конечном выражении 5.5 (если $T = T_{cr}$, то знаменатель дроби обращается в ноль).

При $T \rightarrow 0K$:

$$\tau_{r,T}^{-1} \xrightarrow{T \rightarrow 0} \nu_{ES} \exp\left(\pi \left(\frac{\nu_{ES}}{\nu_{TS}} - \frac{2E_{BH}}{h\nu_{TS}}\right)\right) = \tau_{r,0}^{-1},$$

где $\tau_{r,0}^{-1}$ – вероятность туннелирования с нулевого колебательного уровня.

Вообще, для вероятности прохождения барьера в виде перевёрнутой параболы, данной выражением 5.3, есть аналитическое выражение, для $\forall \Delta E$ (включающее даже случай надбарьерного отражения) [202]:

$$p(\Delta E) = \frac{1}{1 + \exp\left(-2\pi \frac{\Delta E}{h\nu_{TS}}\right)}. \quad (5.6)$$

При $\Delta E \rightarrow -\infty$ это выражение переходит в уравнение 5.4, но, к сожалению, усреднение по температуре, аналогичное тому, что приводит к уравнению 5.5, не даёт формулы, выраженной в элементарных функциях. Конечно же, удобнее пользоваться аналитической формулой, поэтому применимость уравнения была продемонстрирована численным экспериментом (см. таблицу 5.2), после чего для оценки низкотемпературной динамики гистамина использовалось уравнение 5.5.

Таблица 5.2 Численная проверка применимости уравнения 5.5 (Прибл.) в сравнении с его численным аналогом, основанном на точной формуле (уравнение 5.6) для прохождения барьера в виде перевёрнутой параболы (Точн.). $T_{cr} = 23$ К, $\tau_{r,\infty}^{-1} = \nu_{ES} = \nu_{TS} = 100$ см⁻¹ = $3.0 \cdot 10^{12}$ Гц

E_{BH}	$\tau_{r,T}^{-1}$, [Гц]							
	100 см ⁻¹		500 см ⁻¹		1000 см ⁻¹		1500 см ⁻¹	
T [К]	Точн.	Прибл.	Точн.	Прибл.	Точн.	Прибл.	Точн.	Прибл.
0.0	$1.2 \cdot 10^{11}$	$1.3 \cdot 10^{11}$	1.6	1.6	$3.6 \cdot 10^{-14}$	$3.6 \cdot 10^{-14}$	$8.1 \cdot 10^{-28}$	$8.1 \cdot 10^{-28}$
5.0	$1.2 \cdot 10^{11}$	$1.3 \cdot 10^{11}$	1.6	1.6	$3.6 \cdot 10^{-14}$	$3.6 \cdot 10^{-14}$	$8.1 \cdot 10^{-28}$	$8.1 \cdot 10^{-28}$
10.0	$1.2 \cdot 10^{11}$	$1.3 \cdot 10^{11}$	1.6	1.6	$3.6 \cdot 10^{-14}$	$3.6 \cdot 10^{-14}$	$8.1 \cdot 10^{-28}$	$8.1 \cdot 10^{-28}$
15.0	$1.2 \cdot 10^{11}$	$1.3 \cdot 10^{11}$	1.6	1.6	$3.7 \cdot 10^{-14}$	$3.7 \cdot 10^{-14}$	$8.4 \cdot 10^{-28}$	$8.4 \cdot 10^{-28}$
20.0	$1.2 \cdot 10^{11}$	$2.2 \cdot 10^{11}$	2.5	2.6	$5.8 \cdot 10^{-14}$	$6.0 \cdot 10^{-14}$	$1.3 \cdot 10^{-27}$	$1.4 \cdot 10^{-27}$
25.0	$1.3 \cdot 10^{11}$		28.2		$9.6 \cdot 10^{-12}$		$3.1 \cdot 10^{-24}$	

5.3.3. Анализ полученных результатов

Результаты исследования динамики переходов между конформерами представлены на рис. 5.7. Как видно, при $T = 393$ К характеристические времена переходов между конформерами τ_r имеют порядок $10^{-11} - 10^{-13}$ секунд, что говорит нам о существенной нежесткости данного таутомера гистамина. Низкотемпературная динамика, во избежание превышения T_{cr} (см. предыдущий раздел), была рассчитана при 10 К. Из полученных данных видно, что при понижении температуры полностью прекращаются конформационные превращения ${}^3\text{G-Ic} \leftrightarrow {}^3\text{G-Vc}$ и ${}^3\text{G-Vc} \leftrightarrow {}^3\text{T-a}$ (их $\tau_r \gg 1$ сек.). Прекращение единственной реакции перехода в/из ${}^3\text{T-a}$ объясняет его отсутствие во вращательных спектрах. Конформационные превращения ${}^3\text{G-Xb} \leftrightarrow {}^3\text{G-Xc}$ ($X=I,V$) остаются достаточно быстрыми и при понижении температуры. Стоит также заметить, что процесс ${}^3\text{G-Ib} \rightarrow {}^3\text{G-Vb}$ становится медленнее обратного (${}^3\text{G-Ib} \leftarrow {}^3\text{G-Vb}$) на несколько порядков. Этот путь “утечки” конформера ${}^3\text{G-Vb}$ скорее всего и ответственен за исчезновения данной формы гистамина из смеси при понижении температуры. В целом, мы можем сказать, что наши расчёты подтверждают предположения, сделанные в работе [23].

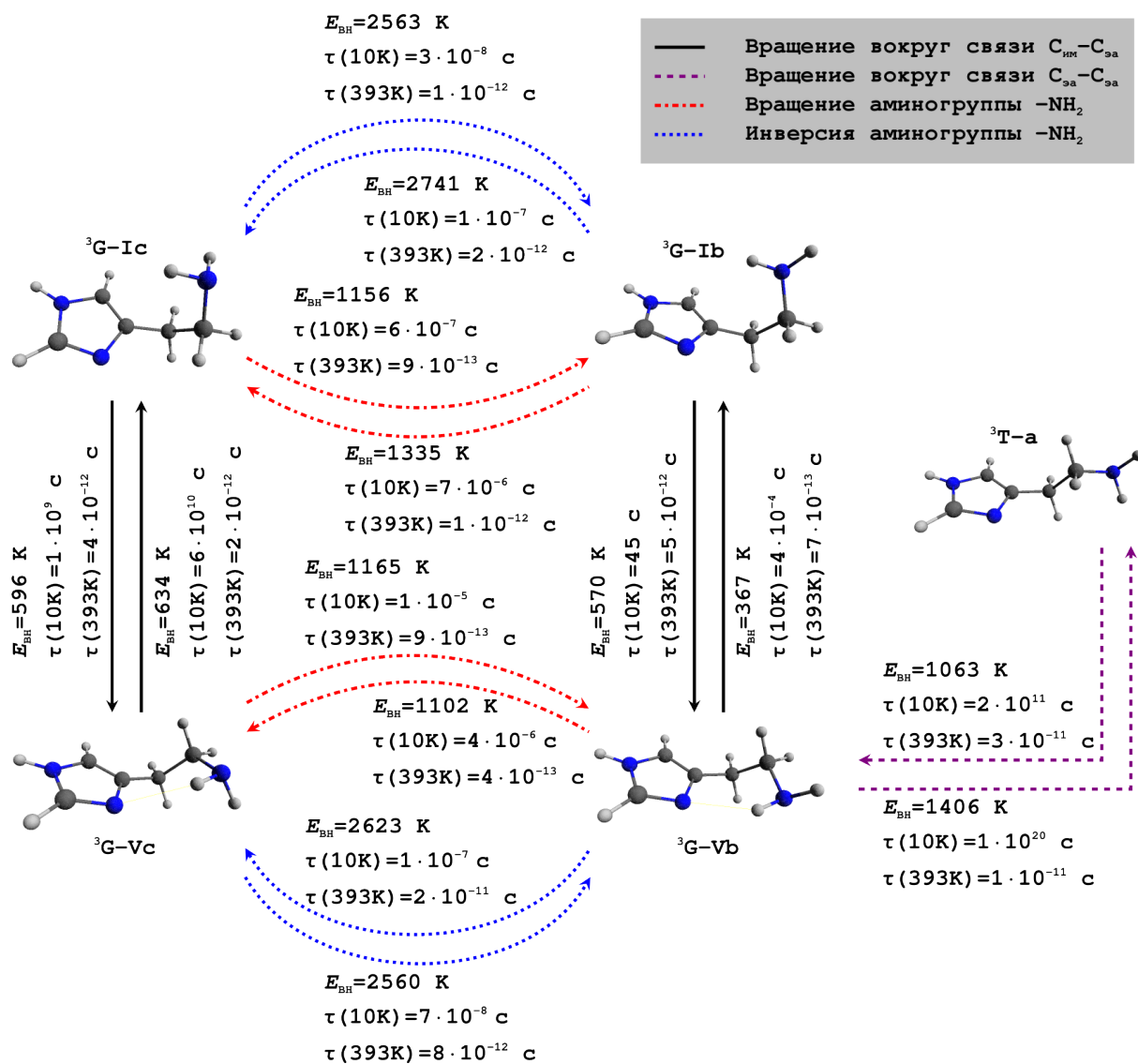


Рис. 5.7 Конформационная динамика N3H таутомера гистамина при $T = 10$ и 393 K в приближении $MP2(fc)/def2-TZVP$.

5.4. Таутомерные превращения гистамина в газовой фазе

5.4.1. Трансмиссионный коэффициент Вигнера–Кирквуда

В реакции таутомеризации гистамина так или иначе должен переноситься протон. Его масса достаточно мала, поэтому, в отличие от конформационной динамики, рассмотренной в предыдущем разделе, могут быть существенны квантовые эффекты, связанные с возможностью туннелирования. Для этого, в уравнение Эйринга–Поляни можно ввести т.н. трансмиссионный коэффициент χ , который будет учитывать соответствующие эффекты [198]:

$$\tau_r^{-1} = \chi \cdot \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{k_B T}}. \quad (5.7)$$

Одним из вариантов его расчёта является трансмиссионный коэффициент Вигнера–Кирквуда 1-го порядка [198, 203]:

$$\chi = 1 + \frac{1}{24} \left(\frac{h\nu_{TS}}{k_B T} \right)^2, \quad (5.8)$$

где ν_{TS} имеет тот же смысл, что и в выражениях 5.3 и 5.5 (т.е. модуль мнимой частоты в активированном комплексе). Однако, данное выражение можно записать в более общем виде:

$$\chi = \exp \left(\frac{1}{24} \left(\frac{h\nu_{TS}}{k_B T} \right)^2 \right). \quad (5.9)$$

Очевидно, что уравнение 5.8 – это первые два члена тейлоровского разложения экспоненты в выражении 5.9. Получить же экспоненциальную форму можно из следующих соображений. В ΔG^\ddagger все степени свободы, кроме движения вдоль координаты реакции в активированном комплексе рассматриваются классически. Следовательно, мы можем попробовать сделать квантовую поправку δG_{quant} к ΔG^\ddagger для этого движения. Квантовая поправка Вигнера–Кирквуда первого порядка к свободной энергии Гельмгольца хорошо известна [200]:

$$\delta F_{\text{quant}} = \frac{\hbar^2}{24kT\mu} \left\langle \frac{d^2V}{dx^2} \right\rangle_x. \quad (5.10)$$

Для потенциала V , даваемого выражением 5.3, $\left\langle \frac{d^2V}{dx^2} \right\rangle_x = -\mu\omega_{TS}^2$, и тогда уравнение 5.11 превращается в:

$$\delta F_{\text{quant}} = -\frac{(\hbar\omega_{TS})^2}{24kT}. \quad (5.11)$$

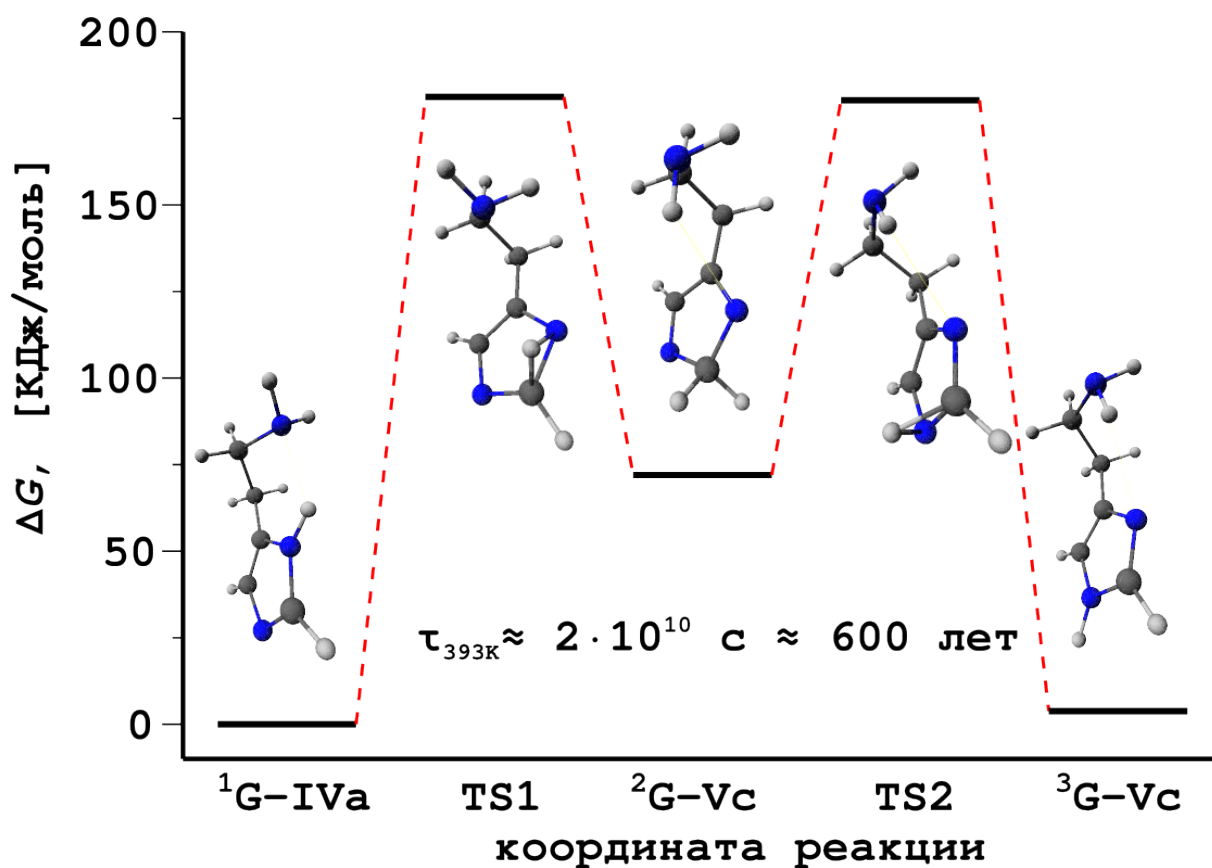


Рис. 5.8 Механизм таутомеризации гистамина путём внутримолекулярного переноса протона в приближении MP2(fc)/def2-TZVP.

Поскольку мы работаем в приближении идеального газа, то $G = F + nRT$ [199], следовательно $\delta F_{\text{quant}} = \delta G_{\text{quant}}$. Подстановка исправленной энергии Гиббса $\Delta G_{\text{испр.}}^{\ddagger} = \Delta G^{\ddagger} + \delta G_{\text{quant},TS}$ в обычное уравнение Эйринга-Поляни 5.1 даёт нам трансмиссионный коэффициент в виде 5.9:

$$\tau_r^{-1} = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\ddagger} + \delta G_{\text{quant},TS}}{kT}\right) = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\ddagger}}{kT}\right) \underbrace{\exp\left(\frac{1}{24} \left(\frac{\hbar\omega_{TS}}{kT}\right)^2\right)}_{\chi}.$$

Дальнейший расчёт скоростей таутомеризации вёлся именно по этой формуле, т.е. по уравнению 5.7 с трансмиссионным коэффициентом χ , данным выражением 5.9.

5.4.2. Внутримолекулярный перенос атома водорода

В первую очередь было решено применить к гистамицу механизм, предложенный ранее в работах [194, 195] для имидазола (см. рис. 5.2). Для исследования этого механизма были выбраны приближения MP2(fc)/def2-SVP и MP2(fc)/def2-TZVP. Все

расчёты (поиск переходных состояний и расчёт гармонических частот) проводились в пакете Firefly 8 [31]. Поскольку у гистамина, в отличие от имидазола, имеется боковая цепь, способная образовывать водородные связи, роль этой цепи при переносе протона необходимо было исследовать. Для этого в приближении MP2(fc)/def2-SVP были рассчитаны два механизма реакций:

- ${}^1\text{G-IVa} \xrightleftharpoons{\text{TS}_1} {}^2\text{G-Vc} \xrightleftharpoons{\text{TS}_2} {}^3\text{G-Vc}$ (с участием боковой цепи)
- ${}^1\text{G-Ib} \xrightleftharpoons{\text{TS}_1} {}^2\text{G-Ib} \xrightleftharpoons{\text{TS}_2} {}^3\text{G-Ib}$ (без участия боковой цепи).

Конформер ${}^1\text{G-IVa}$ отличается от ${}^3\text{G-Vc}$ только положением водорода в имидазольном кольце. Стоит заметить, что водород мигрирует по данному механизму, выходя из плоскости кольца. В отличие от имидазола, верхняя и нижняя часть кольца (относительно расположения боковой цепи) не эквивалентны. В обоих расчётах оказывалось, что барьеры активации ниже в тех случаях, когда водород находится с той же стороны относительно кольца, что и боковая цепь. Это весьма логично, т.к. в этом случае возникает дополнительная стабилизация в виде водородной связи переносимого протона $\text{H}_{\text{им}}$ с азотом в аминогруппе $\text{N}_{\text{эa}}$. Далее было обнаружено, что первый механизм переноса протона (с участием боковой цепи) более выгоден, чем второй. Причина этого кроется в той же стабилизации водородной связью. Стоит заметить, что при получении геометрий ${}^2\text{G-Vc}$ и ${}^3\text{G-Vc}$ (в случае первой реакции) бралась геометрия расположения боковой цепи от ${}^1\text{G-IVa}$, но оптимизация равновесной геометрии быстро превращала её в ${}^2\text{G-Vc}$ и ${}^3\text{G-Vc}$. Первый механизм, с переносом протона с той же стороны кольца, что и цепь, был далее рассчитан в приближении MP2(fc)/def2-TZVP (см. рис. 5.8).

Полученные барьеры активации для электронной энергии были сравнены с их аналогами в имидазоле. Для переходов из ${}^1\text{G-IVa}$ и ${}^3\text{G-Vc}$ в ${}^2\text{G-Vc}$ барьеры составляют 213 и 202 КДж/моль соответственно, что достаточно близко к величинам, полученным для имидазола (202–212 КДж/моль) [195]. Для интермедиата ${}^2\text{G-Vc}$ было принято квазистационарное приближение [198]. Из него был рассчитан эффективный полупериод для установления равновесия между ${}^1\text{G-IVa}$ и ${}^3\text{G-Vc}$, который составил $2 \cdot 10^{10}$ секунд. При расчёте учет трансмиссионного коэффициента χ уменьшил полупериод превращения в 3 раза, но этого всё равно оказалось недостаточно для достижения времен, сопоставимых с временем проведения эксперимента. Очевидно,

что данный механизм маловероятен для осуществления в газовой фазе в условиях эксперимента. Следовательно, необходимо было придумать другой возможный путь осуществления таутомеризации.

5.4.3. Механизм таутомеризации через димер гистамина

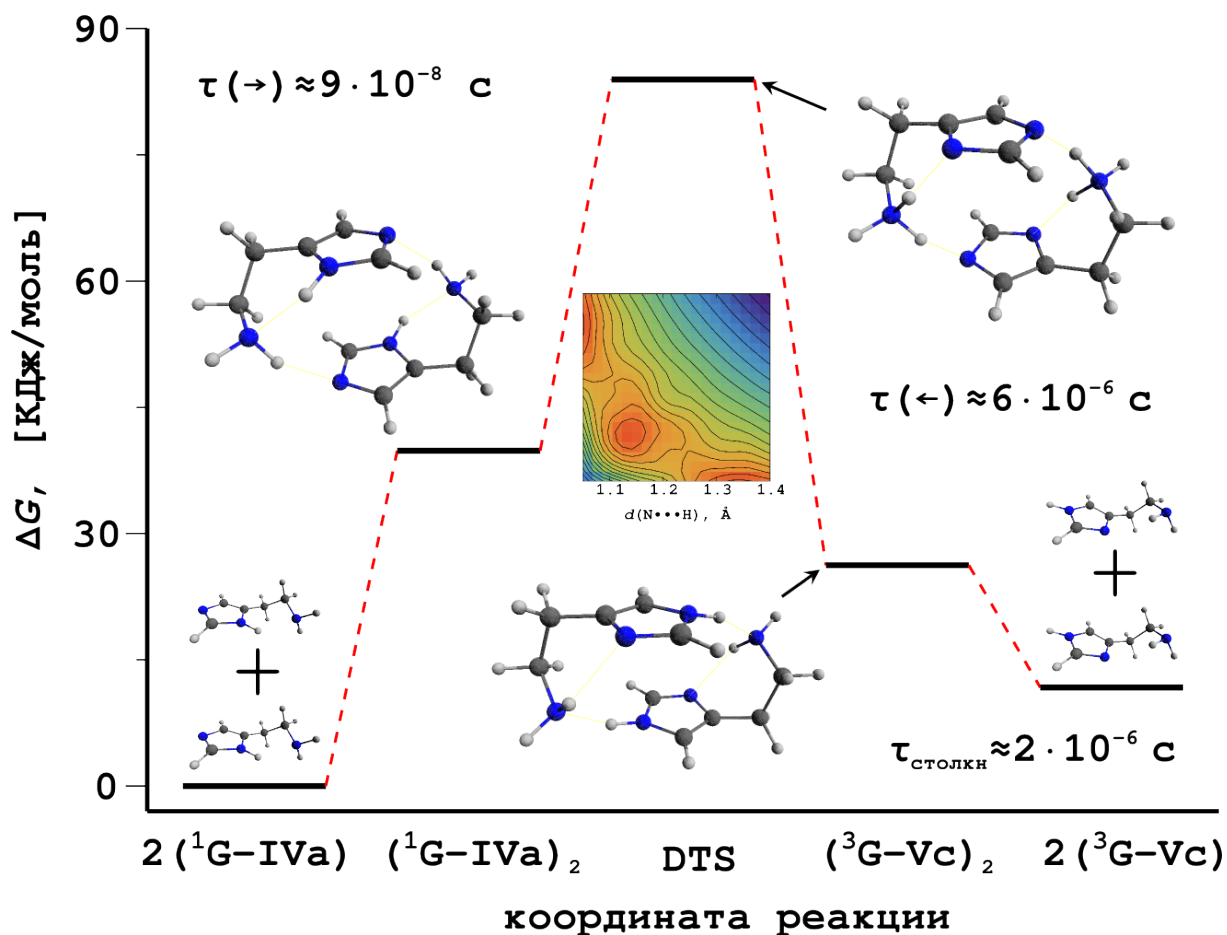


Рис. 5.9 Механизм таутомеризации гистамина в димере, приближение BP86/def2-SV(P).

5.4.3.1. Общие соображения

Поскольку таутомеризация с участием только одной молекулы оказалась невозможной, то следующим логичным шагом является предположение механизма с участием двух молекул. При этом сразу же возникает вопрос о принципиальной возможности бимолекулярных реакций, связанный с частотой столкновений в эксперименте ГЭ. Второй аспект проблемы – это выбор квантово-химического метода для

расчётов, поскольку размер системы возрастает в два раза. Было выбрано приближение BP86/def2-SV(P) из-за его дешевизны. Отказ от использования дисперсионных поправок [204, 205] и более крупного базиса, включающего диффузные функции, был связан с желанием удешевить расчёт. Поскольку такие вычислительные аспекты должны способствовать улучшению описания межмолекулярных взаимодействий, которые стабилизируют систему, то можно ожидать, что полученные барьеры энергии будут завышены, т.е. реакции будут “заторможены”.

5.4.3.2. Оценка частоты столкновений

Давление пара гистамина в эксперименте газовой электронографии Гистамин в эксперименте испарялся из расплава. В ГЭ обычно принимается, что пар в испарителе насыщенный, поэтому, при известной температуре в сопле испарителя (393 К), для оценки давления было использовано уравнение Клазиуса-Клайперона $P = P_0 \exp\left(\frac{H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right)$ [199]. Из литературы для гистамина известны две экспериментальные точки (P, T) , т.е. давление насыщенного пара - температура:

- $P = 2400$ Па, $T = 209 - 210$ °С [206],
- $P = 100$ Па, $T = 167$ °С [207],

и из них была получена оценка давления в эксперименте ГЭ: $P(T = 393\text{К}) \approx 1$ Па.

Оценка частоты столкновений в газе В качестве оценки частоты столкновений $\nu_{\text{столкн}}$, для простоты, было решено использовать формулу для столкновения двух сферических частиц в вакууме [200]:

$$\nu_{\text{столкн}} = 4d^2 P \sqrt{\frac{\pi}{mkT}}, \quad (5.12)$$

где d – диаметр сферы, m – масса частицы, P – давление пара. Для оценки диаметра сферы решено было использовать следующую модель. Был взят конформер ³G-Vc, и для него в программном пакете GAMESS US была получена траектория *ab initio* молекулярной динамики при $T = 393$ К длиной 19 пс с шагом 1 фс. Для моделирования *NVT* ансамбля использовалась цепь из 2х термостатов Нозе-Хувера [208–210], градиенты рассчитывались в квантово-химическом приближении BP86/3-21G. Первые 5 пс траектории были проигнорированы, как фаза уравнивания системы.

Оценка диаметра базировалась на величинах $d_{ij} = r_{ij} + r_i^{VdW} + r_j^{VdW}$, где r_{ij} – расстояние между атомами i и j на соответствующем шаге траектории, а r^{VdW} – ван-дер-ваальсов радиус соответствующего атома, взятый из работы [211]. На каждом шаге находились три величины:

- наибольшее d_{ij} (d_1),
- наибольшая проекция d_{ij} на плоскость, перпендикулярную d_1 (d_2),
- наибольшая проекция d_{ij} на направление, перпендикулярное d_1 и d_2 (d_3).

Интересующая нас величина была получена как $d = \langle d_1 + d_2 + d_3 \rangle_t / 3 = 7.1 \text{ \AA}$. Период столкновений для гистамина $\tau_{\text{столкн.}} = 1/\nu_{\text{столкн.}}$ из формулы 5.12 составил $\tau_{\text{столкн.}} \approx 2 \cdot 10^{-6}$. Полученное значение существенно меньше характеристического времени эксперимента (90 – 150 секунд), поэтому поиск бимолекулярного механизма имеет физическую предпосылку.

5.4.3.3. Расчёт механизма таутомеризации

Для гистамина была предложена следующая схема таутомеризации:

1. $2(^1\text{G-IVa}) \rightleftharpoons (^1\text{G-IVa})_2$,
2. $(^1\text{G-IVa})_2 \xrightleftharpoons{\text{DTS}} (^3\text{G-Vc})_2$,
3. $(^3\text{G-Vc})_2 \rightleftharpoons 2(^3\text{G-Vc})$,

где $(X)_2$ обозначает димер конформера X. В расчётах было принято, что оба димера имеют симметрию C_s . Отсутствие мнимых частот для данных димеров подтверждает это предположение. Было предположено, что в реакции таутомеризации протон будет мигрировать по водородной связи между молекулами по координате $\text{N1} \cdots \text{H} \cdots \text{N}_{\text{эa}}$ (т.е. перемещаясь от имидазольного кольца к аминогруппе), после чего другой водород с этой аминогруппы перемещается к азоту N3 в кольце соседней молекулы. Таким образом, необходимо было установить, обнаружив переходное состояние DTS, происходит ли эта миграция одновременно (на соседних молекулах) или последовательно. Для это был сделан двумерный релаксированный скан вдоль указанных координат. Результаты можно увидеть на рис. 5.9. Было обнаружено, что миграция протонов происходит согласованно, но C_s -симметричная структура с двумя группами NH_3^+ на

обоих гистаминах не является переходным состоянием, а находится рядом с ним. Вероятнее всего, что это артефакт расчёта, который должен исчезнуть с повышением приближения. Для экономии компьютерного времени в качестве структуры DTS была взята ближайшая к нему точка со скана, и в ней были рассчитаны гармонические частоты. Оказалось, что среди них была только одна мнимая частота, что свидетельствует о достаточной близости к переходному состоянию. Рассчитанные полупериоды реакций для $(^1\text{G-IVa})_2 \rightarrow (^3\text{G-Vc})_2$ и $(^1\text{G-IVa})_2 \leftarrow (^3\text{G-Vc})_2$ оказались равными $9 \cdot 10^{-8}$ с и $6 \cdot 10^{-6}$ с соответственно. По порядку величины они близки к оценке по частоте столкновений, и существенно меньше, чем время эксперимента. Но поскольку не каждое столкновение приводит к образованию димера, то вероятнее всего именно эта стадия будет лимитирующей в процессе таутомеризации гистамина. Полученные оценки для скоростей реакции говорят нам о том, что данный механизм выглядит предпочтительным для установления равновесия между таутомерами гистамина в экспериментах ГЭ и вращательной спектроскопии. В качестве дополнительного косвенного подтверждения выбранного механизма можно привести тот факт, что после охлаждения пара в спектроскопическом эксперименте не было обнаружено изменения соотношения N1H и N3H таутомеров. Охлаждение происходит, в частности, за счёт расширения струи пара. Если таутомеризация гистамина идет через образование димеров, то расширение пара существенно сокращает их количество, останавливая протекание реакции.

Глава 6

Структура 9,12- X_2 -клого-1,2- дикарбододекаборанов ($X=I, Br$) в газовой фазе

Результаты о 9,12- I_2 -клого-1,2-дикарбододекаборане, изложенные в данной главе, были опубликованы в статье [63]. Статья о структуре 9,12- Br_2 -клого-1,2-дикарбододекаборана находится в стадии подготовки.

6.1. Структурные исследования дикарбододекаборанов

9,12- I_2 -клого-1,2-дикарбододекаборан ($9,12-I_2$ -клого-1,2- $C_2B_{10}H_{10}$) и 9,12- Br_2 -клого-1,2-дикарбододекаборан ($9,12-Br_2$ -клого-1,2- $C_2B_{10}H_{10}$) относятся к классу карборанов (см. рис. 6.1). Это электронодефицитные соединения [212], стабильность которых связана с тем, что они обладают сферической ароматичностью [212, 213]. Дикарбододекаборан можно рассматривать как результат замещения двух атомов бора на углероды в икосаэдре B_{12} , из которого построены кристаллы бора [214]. Существуют три изомера клого-дикарбододекаборана (орто-, мета- и пара-), отличающиеся только относительным расположением атомов углерода в каркасе. Связь C–C существует только в орто-изомере, в мета-изомере углероды разделены одним атомом бора, а в пара-изомере углероды находятся на противоположных сторонах икосаэдра, через 2

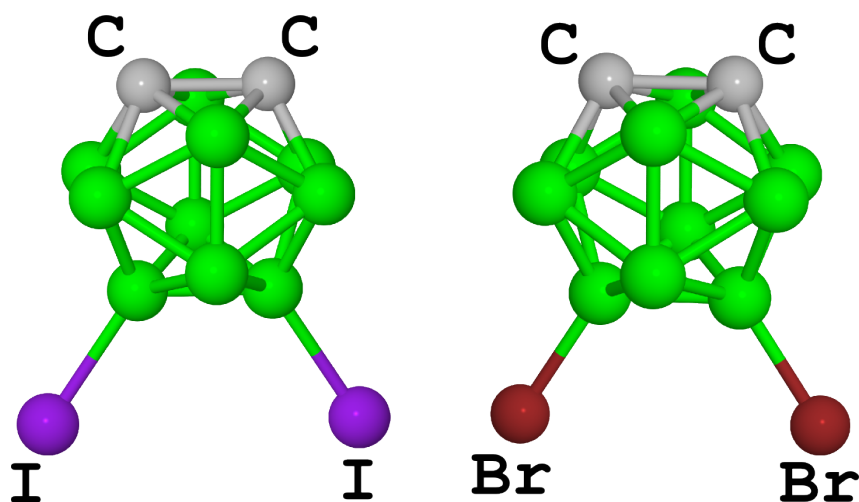


Рис. 6.1 Структура 9,12- X_2 -клозо-1,2-дикарбододекаборанов ($X=I, Br$), водороды на картинке опущены.

атома бора [215,216]. Две молекулы, исследованные в данной работе, являются производными орто-изомера дикарбододекаборана: атомы йода и бора замещают водороды на грани икосаэдра, противоположной связи C–C (см. рис. 6.1). Структуры незамещённых додекаборанов были многократно исследованы методами ГЭ [215–217] и вращательной спектроскопии [218], и поэтому достаточно неплохо известны. Структуры многих производных додекаборанов также были неоднократно исследованы методом ГЭ [219–222]. Карбораны и их производные используются, например, в медицине [55], для модификации полимеров и экстрагирования радионуклидов [54].

Молекула 9,12- I_2 -клозо-1,2- $C_2B_{10}H_{10}$ была впервые получена как промежуточное вещество в работе [223, 224]. Структура этой молекулы в кристалле также известна [225]. Структура молекулы 9,12- Br_2 -клозо-1,2- $C_2B_{10}H_{10}$ исследовалась впервые.

6.2. Расчётная часть

Оптимизация геометрических параметров обоих карборанов была проведена в приближениях MP2(fc)/SDB-cc-pVTZ и B3LYP/SDB-cc-pVTZ. Дальнейший расчёт квадратичных и кубических полей был выполнен на уровне B3LYP/SDB-cc-pVTZ. Данные вычисления были проделаны при помощи пакета Gaussian 09 [30]. Полученные поля были использованы для расчёта колебательных параметров l и $r_e - r_a$ с использованием программы Shrink [100, 117, 118]. Все квантово-химические расчёты

и вычисление амплитуд и поправок для 9,12- I_2 -*клозо*-1,2- $C_2B_{10}H_{10}$ были проделаны к.х.н. Ю.В. Вишневым, а в случае 9,12- Br_2 -*клозо*-1,2- $C_2B_{10}H_{10}$ значения l и $r_e - r_a$ были рассчитаны к.х.н. И.И. Марочкиным.

6.3. Экспериментальная часть

Образцы исследованных карборанов были синтезированы:

- 9,12- I_2 -*клозо*-1,2- $C_2B_{10}H_{10}$ – доктором Д. Хныком (Hnyk Drahomír, RNDr., CSc.) и доктором Дж. Холубом (Holub Josef, RNDr.) в Институте Неорганической Химии Чешской Академии Наук (Husinec-Rez, Чехия);
- 9,12- Br_2 -*клозо*-1,2- $C_2B_{10}H_{10}$ – в группе профессора Хоге (Prof. Dr. Berthold Hoge) в Университете г. Билефельд (Германия). Данные ГЭ для 9,12- I_2 -*клозо*-1,2- $C_2B_{10}H_{10}$ и 9,12- Br_2 -*клозо*-1,2- $C_2B_{10}H_{10}$ были получены доктором К. Ройтером (Dr. Christian G. Reuter) и Я. Швабидиссенем (Jan Schwabedissen) в Университете Билефельда на модифицированном приборе Balzers Eldigraph KDG2 [72, 73]. Дифракционные картины были сняты с длинного (LD) и короткого (SD) расстояний сопло-пластинка и зарегистрированы на пластины Image Plate Fuji BAS IP MP 2025, которые были после отсканированы при помощи калиброванного сканера Fuji BAS 1800II, а после преобразованы в кривые $I(s)$ по описанной методике [126]. В качестве газового стандарта использовался CCl_4 . Первичная обработка данных ГЭ для обеих молекул была проведена к.х.н. Ю.В. Вишневым. Условия проведения экспериментов ГЭ приведены в таблице 6.1.

6.4. Структурный анализ

Для решения обратной структурной задачи использовался пакет UNEX [125]. Уточнение структурных параметров проводилось при помощи регуляризации, при этом варьировались декартовы координаты атомов в данных молекулах. Варьирование производилось таким образом, чтобы сохранялась симметрия C_{2v} молекул. Штрафной функционал был построен на значениях декартовых координат в главных осях инерции для теоретических равновесных геометрий в приближении MP2(fc)/-

Таблица 6.1 Параметры эксперимента ГЭ для 9,12- X_2 -клозо-1,2-дикарбододекаборанов ($X=I, Br$).

Параметр		X=I		X=Br	
		SD	LD	SD	LD
$d_{\text{сопло-пластинка}}$	[мм]	250.0	500.0	250.0	500.0
U	[КВ]	60	60	60	60
λ	[Å]	0.048630	0.048617	0.048699	0.048631
$T_{\text{сопло}}$	[°C]	479	482	463	461
$p_{\text{колонна}}$	[Па]	$7 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$
$t_{\text{регистрации}}$	[сек]	6	6	5	8
диапазон по s	[Å ⁻¹]	6.2 – 31.8	1.6 – 16.4	6.2 – 32.2	2.2 – 16.4
число точек перегиба		4	2	1	1

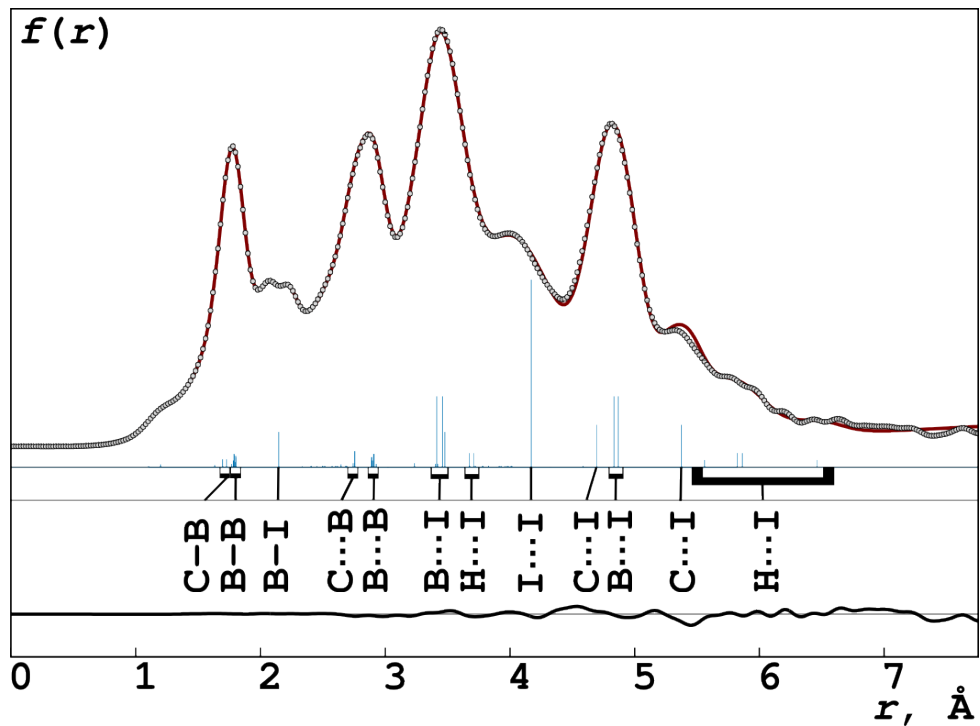


Рис. 6.2 Сравнение экспериментальной и теоретической кривых радиального распределения $f(r)$ для 9,12- I_2 -клозо-1,2-дикарбододекаборана.

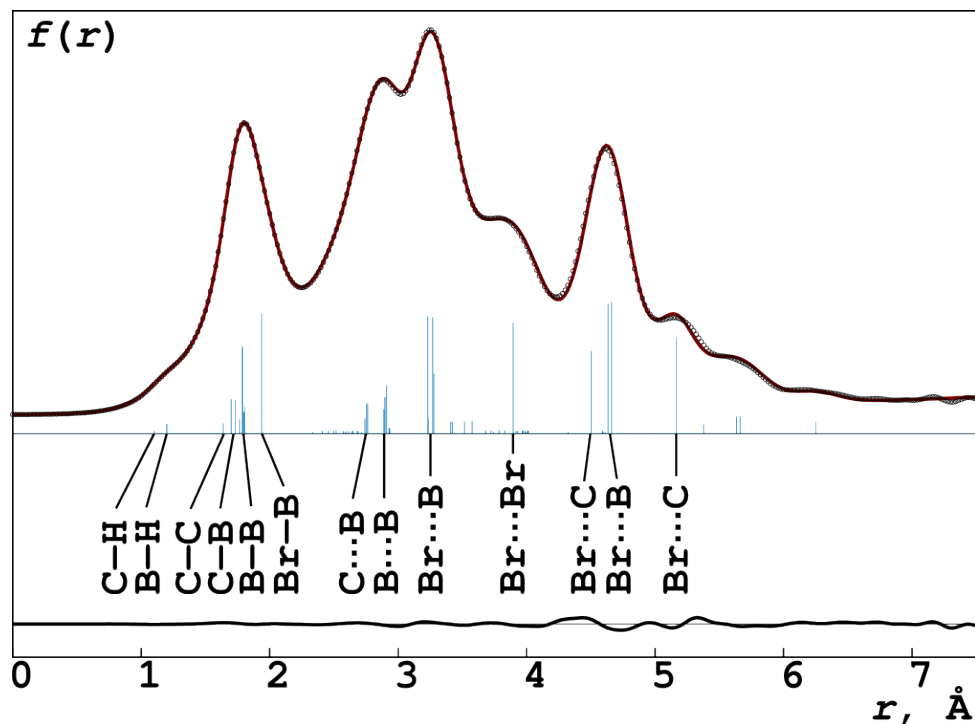


Рис. 6.3 Сравнение экспериментальной и теоретической кривых радиального распределения $f(r)$ для 9,12-Br₂-κлозо-1,2-дикарбододекаборана.

SDB-cc-pVTZ. Было также произведено уточнение амплитуд. Для этого все меж-атомные расстояния были разделены на 3 группы:

1. связанные расстояния;
2. несвязанные расстояния, не содержащие атомов X=I, Br;
3. несвязанные расстояния, содержащие атомы X=I, Br.

В каждой из этих групп варьировался масштабирующий множитель для амплитуд. В результате уточнения геометрии по экспериментальным данным ГЭ, R_f в случае 9,12-I₂-κлозо-1,2-C₂B₁₀H₁₀ составил 6.0 %, а в случае 9,12-Br₂-κлозо-1,2-C₂B₁₀H₁₀ – 6.4 %, кривые радиального распределения для данных молекул можно найти на рисунках 6.2 и 6.3. Усредненные значения уточнённых длин связей и валентных углов в обсуждаемых молекулах доступны в Приложении к данной работе. Декартовы координаты полученной r_e -структура 9,12-I₂-κлозо-1,2-C₂B₁₀H₁₀ доступны по адресу <http://molwiki.org/wiki/C2H10B10I2-1>.

Таблица 6.2 Сравнение некоторых геометрических параметров 9,12- X_2 -клого-1,2-дикарбододекаборанов ($X=I, Br$) и незамещённого клого-1,2-дикарбододекаборана ($X=H$). Все расстояния (r_e и r_g) приведены в Å.

Параметр	X=I			X=H [215]	X=Br		
	w_{GED}^{K-L}	r_e	$r_g(481K)$	$r_g(368K)$	$r_g(462K)$	r_e	w_{GED}^{K-L}
$rC-C$	0.10	1.621(32)	1.637(32)	1.653(49)	1.641(12)	1.623(12)	0.01
$rC-B$	0.45	1.699(15)	1.715(15)	1.711(14)	1.719(5)	1.701(5)	0.14
$rB-B$	0.63	1.778(16)	1.793(16)	1.793(10)	1.793(5)	1.777(5)	0.22
$rB-X$	0.99	2.139(9)	2.148(9)		1.940(3)	1.929(3)	0.95

6.5. Деформация ароматического каркаса клого-1,2-дикарбододекаборана при замещении водородов галогенами I и Br в положениях 9 и 12

В работах [216] и [218] были получены, соответственно, r_{h1} - и r_s -структуры, и сравнение их с результатами настоящей работы затруднительно. Поэтому для изучения деформации каркаса карборана в 9,12- X_2 -клого-1,2- $C_2B_{10}H_{10}$ ($X=I, Br$) были использованы r_g -параметры незамещённого ортокарборана из работы [215]. Связь C-C и усреднённые длины связей C-B и B-B одинаковы (с точностью до погрешности) как в незамещённом ортокарборане, так и в его производных, исследованных в нашей работе. Это указывает на то, что возмущение в каркасе додекаборана от замещения 2х водородов галогенами I и Br достаточно быстро затухает. Это говорит о том, что влияние замещения водородов на галогены на сферическое ароматическое ядро достаточно слабо и не распространяется по сферически ароматической системе. Напоследок заметим, что разница длин связей $r_g(B-I) - r_g(B-Br) = 0.2 \text{ Å}$ такая же, как и для $r_0(C-I) - r_0(C-Br) = 0.2 \text{ Å}$ в йодобензоле и бромобензоле, исследованных методом вращательной спектроскопии [103, 104]. Очевидно, эта разница соответствует разнице размеров данных атомов [226].

Заключение

В данной диссертации представлено исследование шести молекул с ароматическими ядрами. Равновесные геометрические параметры этих систем были получены на основе экспериментальных данных метода газовой электронографии с использованием квантово-химических расчётов. Для некоторых молекул также привлекались экспериментальные данные вращательной спектроскопии и колебательные спектры ИК и КР.

Основные результаты и выводы данной работы состоят в следующем.

- Для молекул нитробензола и 1,3,5-тринитробензола при совместном структурном анализе данных ГЭ, квантовой химии, колебательной и вращательной спектроскопии (последнее - в случае нитробензола) уточнены параметры r_e -структуры. В случае 1,3,5-тринитробензола впервые использована трехмерная динамическая модель. Установлено, что нитрогруппа слабо сопряжена с плоским ароматическим ядром, поскольку ее воздействие на структуру кольца быстро затухает.
- С использованием данных метода ГЭ, дополненных результатами квантово-химических расчетов, впервые определена r_e -структура молекулы пиразинамида. Показано, что молекула является достаточно жесткой для применения статической модели в структурном анализе. В отличие от нитробензола в молекуле пиразинамида наблюдается сильное сопряжение заместителя (амидной группы) с плоским ароматическим ядром.
- Для молекулы гистамина из данных ГЭ, квантовой химии и вращательной спектроскопии установлены r_e -структуры шести различных таутомеров и конформеров, находящихся в равновесной смеси. Изучена таутомерная и конформационная динамика для молекулы гистамина в газовой фазе. Предложенный

механизм таутомеризации и моделирование конформационной динамики в гистамине согласованно объяснили различный состав пара, наблюдаемый в экспериментах газовой электронографии и вращательной спектроскопии.

- Равновесные структуры двух Вг– и I– дзамещенных *клозо*-1,2-дикарбододекаборанов впервые получены методом ГЭ с учетом результатов квантово-химических расчетов. Сравнение геометрических параметров r_g -структуры исследованных молекул с молекулой незамещенного *клозо*-1,2-дикарбододекаборана в пределах ошибок эксперимента не обнаруживает разницы в длине связей в каркасе C_2B_{10} .
- Разработана методология численного представления вкладов от различных видов экспериментальных и теоретических данных, использованных в структурном анализе, в получаемых геометрических параметрах. Предложен способ вычисления исправленных погрешностей, вычитающий вклад от априорной теоретической информации. Применимость разработанных моделей была продемонстрирована на примере анализа структурных параметров пиразинамида.

Благодарности

Автор выражает свою благодарность:

- своему научному руководителю д.х.н. Л.С. Хайкину и к.х.н. О.Е. Грикиной за многолетнее руководство научной и учебной работой,
- д.ф.-м.н. И.В. Кочкикову, к.х.н. Ю.В. Вишневному, к.х.н. А.В. Абраменкову и к.х.н. Ю.А. Жабанову за предоставленные ими их оригинальные программы и программные пакеты и внесение в них различных модификаций по просьбе автора, а также за многочисленные консультации,
- к.х.н. А.Н. Рыкову, проф. И. Харгиттаи, док. К. Ройтеру (Dr. C. Reuter), Я. Швабедиссену (J. Schwabedissen) за проведённые эксперименты и предоставленные экспериментальные данные,
- коллективу лаборатории Электронографии молекул МГУ им. М.В. Ломоносова и особенно её руководителю, д.х.н. И.Ф. Шишкову, за многолетнюю совместную работу,
- Д.Г. Артюхину, д.х.н. В.В. Доценко, Д.И. Шарале за ценное обсуждение и рекомендации по данной работе,
- своей семье за неоценимую поддержку.

Список обозначений и сокращений

DFT – теория функционала плотности (density functional theory).

GPLv2 – лицензия GNU General Public License v2.0.

ГМС – группа молекулярной симметрии.

ГЭ – газовая электронография.

ДБА – движение большой амплитуды.

ИГХТУ – Ивановский Государственный Химико-Технологический Университет.

ИК – инфракрасная спектроскопия.

КР – спектроскопия комбинационного рассеяния.

МД – молекулярная динамика.

МНК – метод наименьших квадратов.

МС – масс-спектрометрия.

ПО – программное обеспечение.

ППИЯГ – полная перестановочно-инверсионная ядерная группа.

ППЭ – поверхность потенциальной энергии.

РСА – рентгеноструктурный анализ.

ТКП – теория кристаллического поля.

Список литературы

- [1] Реутов О. А., Курц А. Л., Бутин К. П. Органическая химия. Ч. 2. — М.: Издательство МГУ, 1999.
- [2] Hückel E. Quantentheoretische beiträge zum benzolproblem // *Zeitschrift für Physik*. — 1931. — Vol. 70, no. 3. — P. 204–286.
- [3] Hückel E. Quantentheoretische beiträge zum benzolproblem // *Zeitschrift für Physik*. — 1931. — Vol. 72, no. 5. — P. 310–337.
- [4] Hückel E. Quantentheoretische beiträge zum problem der aromatischen und ungesättigten verbindungen. iii // *Zeitschrift für Physik*. — 1932. — Vol. 76, no. 9. — P. 628–648.
- [5] Chen Z., King B. R. Spherical aromaticity: Recent Work on Fullerenes, Polyhedral Boranes, and Related Structures // *Chemical Reviews*. — 2005. — Vol. 105, no. 10. — P. 3613–3642. — PMID: 16218562. <http://dx.doi.org/10.1021/cr0300892>.
- [6] Consistent structures and interactions by density functional theory with small atomic orbital basis sets / S. Grimme, J. G. Brandenburg, Ch. Bannwarth, A. Hansen // *The Journal of Chemical Physics*. — 2015. — Vol. 143, no. 5. — URL: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/143/5/10.1063/1.4927476>.
- [7] Yu H. S., He X., Truhlar D. G. Mn15-l: A New Local Exchange-Correlation Functional for Kohn–Sham Density Functional Theory with Broad Accuracy for Atoms, Molecules, and Solids // *Journal of Chemical Theory and Computation*. — 2016. — Vol. 12, no. 3. — P. 1280–1293. — PMID: 26722866. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jctc.5b01082>.

- [8] Molecular structure, conformation, potential to internal rotation, and ideal gas thermodynamic properties of 3-fluoroanisole and 3,5-difluoroanisole as studied by gas-phase electron diffraction and quantum chemical calculations / O. V. Dorofeeva, Yu. V. Vishnevskiy, A. N. Rykov et al. // *Journal of Molecular Structure*. — 2006. — Vol. 789. — P. 100–111.
- [9] Pauling L. *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry*. George Fisher Baker Non-Resident Lecture Series. — Cornell University Press, 1960.
- [10] Gillespie R. J., Hargittai I. *The VSEPR Model of Molecular Geometry*. Dover Books on Chemistry Series. — Dover Publications, Incorporated, 2012.
- [11] Hirsch A., Chen Z., Jiao H. Spherical aromaticity of inorganic cage molecules // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2001. — Vol. 40, no. 15. — P. 2834–2838.
- [12] Muñoz-Castro A. On the magnetic behavior of spherical aromatic compounds. insights from the closo-[b12h12]2- cluster through chemical shift tensor maps // *Chemical Physics Letters*. — 2013. — Vol. 555. — P. 282 – 285. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261412012821>.
- [13] Schultz G., Hargittai I. Investigation by electron diffraction of the molecular structure of benzene derivatives // *Kemai Kozlemenyek*. — 1980. — Vol. 54, no. 2-3. — P. 276–282.
- [14] Электронографическое исследование строения молекулы нитробензола в газовой фазе / И. Ф. Шишков, Н. И. Садова, В.П. Новиков, Л. В. Вилков // *Журнал структурной химии*. — 1984. — Vol. 25. — P. 98–102.
- [15] Molecular structure of nitrobenzene in the planar and orthogonal conformations / A. Domenicano, G. Schultz, I. Hargittai et al. // *Structural Chemistry*. — 1990. — Vol. 1, no. 1. — P. 107–122.
- [16] Molecular structure and conformation of nitrobenzene reinvestigated by combined analysis of gas-phase electron diffraction, rotational constants, and theoretical

- calculations / O. V. Dorofeeva, Yu. Vishnevskiy, N. Vogt et al. // *Structural Chemistry*. — 2007. — Vol. 18, no. 6. — P. 739–753.
- [17] Høg J. H., Nygaard L., Sørensen G. O. Microwave spectrum and planarity of nitrobenzene // *Journal of Molecular Structure*. — 1971. — Vol. 7, no. 1. — P. 111 – 121. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022286071900123>.
- [18] Høg J. H. A study of nitrobenzene : Ph.D. thesis / J. H. Høg ; University of Copenhagen. — 1971.
- [19] Larsen N. W. Internal rotation potential and relaxation of structure in nitrobenzene studied by microwave spectroscopy supported by quantum chemistry // *Journal of Molecular Structure*. — 2010. — Vol. 963, no. 2–3. — P. 100 – 105. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022286009006036>.
- [20] Электронографическое исследование строения сим-тринитробензола в газовой фазе / Садова Н. И., Пенионжкевич Н. П., Голубинский А. А., Вилков Л. В. // *Журнал структурной химии*. — 1976. — P. 754–756.
- [21] Электронографическое исследование строения молекул о-динитробензола, п-динитробензола и сим-тринитробензола в газовой фазе / Пенионжкевич Н. П., Садова Н. И., Попик М. В. et al. // *Журнал структурной химии*. — 1979. — Vol. 20. — P. 603–611.
- [22] Vogelsanger B., Godfrey P. D., Brown R. D. Rotational spectra of biomolecules: histamine // *Journal of the American Chemical Society*. — 1991. — Vol. 113, no. 21. — P. 7864–7869. — <http://dx.doi.org/10.1021/ja00021a006>.
- [23] Godfrey P. D., Brown R. D. Proportions of species observed in jet spectroscopy - vibrational energy effects: Histamine Tautomers and Conformers // *Journal of the American Chemical Society*. — 1998. — Vol. 120, no. 41. — P. 10724–10732. — <http://dx.doi.org/10.1021/ja980560m>.
- [24] Теоретические основы газовой электронографии / Л. В. Вилков, М. Г. Анашкин, Е. З. Засорин et al. — Издательство Московского Университета, 1974.

- [25] Hargittai I. *Gas-Phase Electron Diffraction for Molecular Structure Determination* // *Electron Crystallography: Novel Approaches for Structure Determination of Nanosized Materials* / Ed. by Th. E. Weirich, J. L. Lábár, X. Zou. — Dordrecht : Springer Netherlands, 2006. — P. 197–206.
- [26] Dewar M. J. S., Thiel W. Ground states of molecules. 38. the mndo method. approximations and parameters // *Journal of the American Chemical Society*. — 1977. — Vol. 99, no. 15. — P. 4899–4907. — <http://dx.doi.org/10.1021/ja00457a004>.
- [27] Dewar M. J. S., Thiel W. Ground states of molecules. 39. mndo results for molecules containing hydrogen, carbon, nitrogen, and oxygen // *Journal of the American Chemical Society*. — 1977. — Vol. 99, no. 15. — P. 4907–4917. — <http://dx.doi.org/10.1021/ja00457a005>.
- [28] Development and use of quantum mechanical molecular models. 76. am1: a new general purpose quantum mechanical molecular model / M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart // *Journal of the American Chemical Society*. — 1985. — Vol. 107, no. 13. — P. 3902–3909. — <http://dx.doi.org/10.1021/ja00299a024>.
- [29] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al. Gaussian 03, Revision D.02. — Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [30] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al. Gaussian 09, Revision D.01. — Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [31] Granovsky A. A. Firefly version 8. — URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
- [32] General atomic and molecular electronic structure system / M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz et al. // *J. Comput. Chem.* — 1993. — Vol. 14, no. 11. — P. 1347–1363.
- [33] Практика суперкомпьютера "Ломоносов-/ Вл. В. Воеводин, С. А. Жуматий, С. И. Соболев et al. // *Открытые системы*. — 2012. — Vol. 7. — P. 36–39.
- [34] Møller C., Plesset M. S. Note on an approximation treatment for many-electron systems // *Physical Review*. — 1934. — Oct. — Vol. 46, no. 7. — P. 618–622.

- [35] Jensen F. Introduction to Computational Chemistry. — John Wiley & Sons, Inc, 1999.
- [36] Becke A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // *Phys. Rev. A.* — 1988. — Sep. — Vol. 38. — P. 3098–3100. — URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.38.3098>.
- [37] Perdew J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas // *Phys. Rev. B.* — 1986. — Jun. — Vol. 33. — P. 8822–8824. — URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.33.8822>.
- [38] Perdew J. P., Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems // *Phys. Rev. B.* — 1981. — May. — Vol. 23. — P. 5048–5079. — URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.23.5048>.
- [39] Becke A. D. Density-functional thermochemistry. iii. the role of exact exchange // *The Journal of Chemical Physics.* — 1993. — Vol. 98, no. 7. — P. 5648–5652. — URL: <http://link.aip.org/link/?JCP/98/5648/1>.
- [40] Lee C., Yang W., Parr R. G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // *Phys. Rev. B.* — 1988. — Jan. — Vol. 37. — P. 785–789. — URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.37.785>.
- [41] Vosko S. H., Wilk L., Nusair M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis // *Canadian Journal of Physics.* — 1980. — Vol. 58, no. 8. — P. 1200–1211. — <http://dx.doi.org/10.1139/p80-159>.
- [42] Dunning T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. i. the atoms boron through neon and hydrogen // *The Journal of Chemical Physics.* — 1989. — Vol. 90, no. 2. — P. 1007–1023. — URL: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/90/2/10.1063/1.456153>.
- [43] Martin J. M. L., Sundermann A. Correlation consistent valence basis sets for use with the stuttgart–dresden–bonn relativistic effective core potentials ze : The atoms

- Ga–Kr and // *The Journal of Chemical Physics*. — 2001. — Vol. 114, no. 8. — P. 3408–3420. — URL: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/114/8/10.1063/1.1337864>.
- [44] Weigend F., Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for h to rn: Design and assessment of accuracy // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2005. — Vol. 7. — P. 3297–3305.
- [45] Binkley J. S., Pople J. A., Hehre W. J. Self-consistent molecular orbital methods. 21. small split-valence basis sets for first-row elements // *Journal of the American Chemical Society*. — 1980. — jan. — Vol. 102, no. 3. — P. 939–947.
- [46] Basis set exchange: A Community Database for Computational Sciences / K. L. Schuchardt, B. T. Didier, T. Elsethagen et al. // *Journal of Chemical Information and Modeling*. — 2007. — Vol. 47, no. 3. — P. 1045–1052. — PMID: 17428029. <http://dx.doi.org/10.1021/ci600510j>.
- [47] Feller D. The role of databases in support of computational chemistry calculations // *Journal of Computational Chemistry*. — 1996. — Vol. 17, no. 13. — P. 1571–1586.
- [48] Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. — URL: <http://www.jmol.org/>.
- [49] Avogadro: an open-source molecular builder and visualization tool. Version 1.1.1. — URL: <http://avogadro.openmolecules.net/>.
- [50] Allouche A.-R. Gabedit – a graphical user interface for computational chemistry softwares // *Journal of Computational Chemistry*. — 2011. — Vol. 32, no. 1. — P. 174–182.
- [51] Thurmond R. L., Gelfand E. W., Dunford P. J. The role of histamine h1 and h4 receptors in allergic inflammation: the search for new antihistamines // *Nat Rev Drug Discov*. — 2008. — Vol. 7, no. 1. — P. 41–53.
- [52] Yanai K., Tashiro M. The physiological and pathophysiological roles of neuronal histamine: An insight from human positron emission tomography studies // *Pharmacology & Therapeutics*. — 2007. — Vol. 113, no. 1. — P. 1 – 15. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0163725806001227>.

- [53] Crystal structure of the pyrazinamidase of mycobacterium tuberculosis: Insights into Natural and Acquired Resistance to Pyrazinamide / S. Petrella, N. Gelus-Ziental, A. Maudry et al. // *PLoS ONE*. — 2011. — 01. — Vol. 6, no. 1. — P. e15785.
- [54] Plesek J. Potential applications of the boron cluster compounds // *Chemical Reviews*. — 1992. — Vol. 92, no. 2. — P. 269–278. — <http://dx.doi.org/10.1021/cr00010a005>.
- [55] Hawthorne M. F., Maderna A. Applications of radiolabeled boron clusters to the diagnosis and of cancer, treatment // *Chemical Reviews*. — 1999. — Vol. 99, no. 12. — P. 3421–3434. — PMID: 11849026. <http://dx.doi.org/10.1021/cr980442h>.
- [56] Demaison J., Rudolph H. D., Császár A. G. Deformation of the benzene ring upon fluorination: equilibrium structures of all fluorobenzenes // *Molecular Physics*. — 2013. — Vol. 111, no. 9-11. — P. 1539–1562.
- [57] Conformational and bonding properties of 3,3-dimethyl- and 6,6-dimethyl-1,5-diazabicyclo[3.1.0]hexane: A Case Study Employing the Monte Carlo Method in Gas Electron Diffraction / Yu. V. Vishnevskiy, J. Schwabedissen, A. N. Rykov et al. // *The Journal of Physical Chemistry A*. — 2015. — Vol. 119, no. 44. — P. 10871–10881. — PMID: 26461037. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpca.5b08228>.
- [58] Gas phase equilibrium structure of histamine / D. S. Tikhonov, A. N. Rykov, O. E. Grikin, L. S. Khaikin // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2016. — Vol. 18. — P. 6092–6102.
- [59] Semi-experimental equilibrium structure of pyrazinamide from gas-phase electron diffraction. how much experimental is it? / D. S. Tikhonov, Yu. V. Vishnevskiy, A. N. Rykov et al. // *Journal of Molecular Structure*. — 2017. — Vol. 1132. — P. 20 – 27. — Gas electron diffraction and molecular structure. URL: [//www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022286016305579](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022286016305579).
- [60] Tikhonov D. S. Planar aromaticity of dnh-symmetrical systems as a perturbed two-dimensional (2d) rigid rotor // *Journal of Molecular Modeling*. — 2016. — Vol. 22, no. 11. — P. 283.

- [61] Анализ данных электронографического эксперимента в случае нескольких симметричных координат движений большой амплитуды на примере молекулы 1,3,5-тринитробензола / Л. С. Хайкин, И. В. Кочкиков, Д. С. Тихонов, О. Е. Грикина // *Журнал физической химии*. — 2015. — Т. 89, № 6. — С. 994–1001.
- [62] Ir spectra of nitrobenzene and nitrobenzene-15n in the gas phase, ab initio analysis of vibrational spectra and reliable force fields of nitrobenzene and 1,3,5-trinitrobenzene. investigation of equilibrium geometry and internal rotation in these simplest aromatic nitro compounds with one and three rotors by means of electron diffraction, spectroscopic, and quantum chemistry data / L. S. Khaikin, I. V. Kochikov, O. E. Grikina et al. // *Structural Chemistry*. — 2015. — Vol. 26, no. 5. — P. 1651–1687. — URL: <http://dx.doi.org/10.1007/s11224-015-0613-9>.
- [63] Influence of antipodally coupled iodine and carbon atoms on the cage structure of 9,12-i2-closo-1,2-c2b10h10: An Electron Diffraction and Computational Study / Yu. V. Vishnevskiy, D. S. Tikhonov, Ch. G. Reuter et al. // *Inorganic Chemistry*. — 2015. — Vol. 54, no. 24. — P. 11868–11874. — PMID: 26625008.
- [64] Вилков Л. В., Пентин Ю. А. Физические методы исследования в химии. Структурные методы и оптическая спектроскопия. — М.: Высшая школа, 1987.
- [65] Ищенко А. А., Тарасов Ю. И., Гиричев Г. В. Дифракция электронов: структура и динамика свободных молекул и конденсированного состояния вещества. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2013.
- [66] Pauling L., Brockway L. O. A study of the methods of interpretation of electron-diffraction photographs of gas molecules, with results for benzene and carbon tetrachloride // *The Journal of Chemical Physics*. — 1934. — Vol. 2, no. 12. — P. 867–881. — URL: <http://link.aip.org/link/?JCP/2/867/1>.
- [67] Brockway L. O. Electron diffraction by gas molecules // *Rev. Mod. Phys.* — 1936. — Jul. — Vol. 8. — P. 231–266. — URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.8.231>.

- [68] Stosick A. J. The determination of the molecular structure of tetranitromethane by the electron diffraction method // *Journal of the American Chemical Society*. — 1939. — Vol. 61, no. 5. — P. 1127–1130. — <http://dx.doi.org/10.1021/ja01874a035>.
- [69] A stroboscopical gas-electron diffraction method for the investigation of short-lived molecular species / A. A. Ischenko, V. V. Golubkov, V. P. Spiridonov et al. // *Applied Physics B*. — 1983. — Vol. 32, no. 3. — P. 161–163.
- [70] Сверхбыстрая электронная дифракция и электронная микроскопия. современное состояние и перспективы / А. А. Ищенко, С. А. Асеев, В. Н. Баграташвили et al. // *Усп. физ. наук*. — 2014. — Vol. 184, no. 7. — P. 681–722. — URL: <http://ufn.ru/ru/articles/2014/7/a/>.
- [71] Structural and by stroboscopic gas electron diffraction: The 193 nm Photodissociation of CS₂, Vibrational Kinetics / A. A. Ischenko, L. Schäfer, J. Y. Luo, J. D. Ewbank // *The Journal of Physical Chemistry*. — 1994. — Vol. 98, no. 35. — P. 8673–8678. — <http://dx.doi.org/10.1021/j100086a015>.
- [72] An improved gas electron diffractometer – the instrument, data collection, reduction and structure refinement procedures / R. J. F. Berger, M. Hoffmann, S. A. Hayes, N. W. Mitzel // *Zeitschrift für Naturforschung B*. — 2009. — Vol. 64b, no. 11/12. — P. 1259–1268.
- [73] Gas electron diffraction of increased performance through optimization of nozzle, system design and digital control / Ch. G. Reuter, Yu. V. Vishnevskiy, S. Blomeyer, N. W. Mitzel // *Zeitschrift für Naturforschung B*. — 2016. — Vol. 71, no. 1. — P. 1–13. — URL: www.degruyter.com/view/j/znb.2016.71.issue-1/znb-2015-0186/znb-2015-0186.xml.
- [74] Егоров-Тисменко Ю. К. Кристаллография и кристаллохимия: учебник. — М.: КДУ, 2005.
- [75] Morino Y., Iijima T. Accurate determination of interatomic distances of carbon disulfide // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. — 1962. — Vol. 35, no. 10. — P. 1661–1667.

- [76] Reeber R. R. Lattice parameters of zno from 4.2° to 296°k // *Journal of Applied Physics*. — 1970. — Vol. 41, no. 13. — P. 5063–5066. — URL: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/41/13/10.1063/1.1658600>.
- [77] Kisi E. H., Elcombe M. M. *u* parameters for the wurtzite structure of ZnS and ZnO using powder neutron diffraction // *Acta Crystallographica Section C*. — 1989. — Dec. — Vol. 45, no. 12. — P. 1867–1870.
- [78] Morkoç H., Özgür Ü. *General Properties of ZnO* // Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology. — Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009. — P. 1–76.
- [79] Порай-Кошиц М. А. Основы структурного анализа химических соединений. — 2 edition. — М.: Высшая школа, 1989.
- [80] Zakharov A. V., Zhabanov Y. A. An improved data reduction procedure for processing electron diffraction images and its application to structural study of carbon tetrachloride // *Journal of Molecular Structure*. — 2010. — Vol. 978, no. 1-3. — P. 61 – 66. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TGS-4Y52R6K-1/2/c3deb631be4ced95aa71b20352872ab8>.
- [81] Molecular structure and tautomers of [30]trithia-2,3,5,10,12,13,15,20,22,23,25,30-dodecaazahexaphyrin / Yu. A. Zhabanov, A. V. Zakharov, S. A. Shlykov et al. // *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. — 2013. — Vol. 17, no. 03. — P. 220–228. — <http://www.worldscientific.com/doi/pdf/10.1142/S1088424613500144>.
- [82] Gas-phase structure and conformations of copper(ii) 2,9,16,23-tetra-tert-butyl phthalocyanine / O. A. Pimenov, N. I. Giricheva, S. Blomeyer et al. // *Structural Chemistry*. — 2015. — Vol. 26, no. 5-6. — P. 1531–1541.
- [83] To the limit of gas-phase electron diffraction: Molecular structure of magnesium octa(m-trifluoromethylphenyl)porphyrzine / Yu. A. Zhabanov, A. V. Zakharov, N. I. Giricheva et al. // *Journal of Molecular Structure*. — 2015. — Vol. 1092, no. 0. — P. 104 – 112. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022286015002203>.

- [84] Leblans P., Vandembroucke D., Willems P. Storage phosphors for medical imaging // *Materials*. — 2011. — Vol. 4, no. 6. — P. 1034–1086. — URL: <http://www.mdpi.com/1996-1944/4/6/1034>.
- [85] Synthesis and characterization of 1,2,3,4,5-pentafluoriferrocene / K. Sünkel, S. Weigand, A. Hoffmann et al. // *Journal of the American Chemical Society*. — 2015. — Vol. 137, no. 1. — P. 126–129. — PMID: 25531826.
- [86] Hargittai I. A survey: The Gas-Phase Electron Diffraction Technique of Molecular Structure Determination // *Stereochemical Applications of Gas Phase Electron Diffraction, Part A: The Electron Diffraction Technique* / Ed. by I. Hargittai, M. Hargittai. — VCH Publishers, Inc., New York, 1988.
- [87] Experimental equilibrium structures: Application of Molecular Dynamics Simulations to Vibrational Corrections for Gas Electron Diffraction / D. A. Wann, A. V. Zakharov, A. M. Reilly et al. // *J. Phys. Chem. A*. — 2009. — Vol. 113, no. 34. — P. 9511–9520.
- [88] Ischenko A. A. Effect of vibronic interactions on molecular structures determined by gas electron diffraction // *Structural Chemistry*. — 2015. — Vol. 26, no. 5. — P. 1197–1227.
- [89] Regularizing algorithm for determination of equilibrium geometry and harmonic force field of free molecules from joint use of electron diffraction, vibrational spectroscopy and ab initio data with application to benzene / I. V. Kochikov, Yu. I. Tarasov, G. M. Kuramshina et al. // *J. Mol. Struct.* — 1998. — Vol. 445, no. 1-3. — P. 243 – 258.
- [90] Bunker P. R., Jensen P. *Molecular Symmetry and Spectroscopy, 2nd Ed.* — NRC Research Press, 2016. — jun. — P. 748. — doi:10.1139/9780660196282.
- [91] Новаковская Ю. В. Молекулярные системы. Теория строения и взаимодействия с излучением. Ч. II: Квантовые состояния молекул. — М.: Едиториал УРСС, 2004.
- [92] Barone V. Anharmonic vibrational properties by a fully automated second-order perturbative approach // *The Journal of Chemical Physics*. — 2005. — Vol. 122,

но. 1. — P. — URL: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/122/1/10.1063/1.1824881>.

- [93] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика (нерелятивистская теория). — 4 edition. — М.: Наука., 1989. — Vol. III.
- [94] Large-amplitude motion in 1,4-cyclohexadiene and 1,4-dioxin: theoretical background for joint treatment of spectroscopic, electron diffraction and ab initio data / I. V. Kochikov, Yu. I. Tarasov, N. Vogt, V. P. Spiridonov // *Journal of Molecular Structure*. — 2002. — Vol. 607, no. 2–3. — P. 163 – 174.
- [95] Extension of a regularizing algorithm for the determination of equilibrium geometry and force field of free molecules from joint use of electron diffraction, molecular spectroscopy and ab initio data on systems with large-amplitude oscillatory motion / I. V. Kochikov, Yu. I. Tarasov, V. P. Spiridonov et al. // *Journal of Molecular Structure*. — 1999. — Vol. 485–486. — P. 421 – 443. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022286099001854>.
- [96] Spiridonov V. P., Vogt N., Vogt J. Determination of molecular structure in terms of potential energy functions from gas-phase electron diffraction supplemented by other experimental and computational data // *Structural Chemistry*. — 2001. — Vol. 12, no. 5. — P. 349–376.
- [97] Bastiansen O., Trætteberg M. The influence of thermal motion on structure determination of linear molecules using the electron-diffraction method // *Acta Crystallographica*. — 1960. — Dec. — Vol. 13, no. 12. — P. 1108. — URL: <http://dx.doi.org/10.1107/S0365110060002557>.
- [98] Morino Y. The effect of thermal vibration of gaseous molecules in electron diffraction studies // *Acta Crystallographica*. — 1960. — Dec. — Vol. 13, no. 12. — P. 1107. — URL: <http://dx.doi.org/10.1107/S0365110060002545>.
- [99] Sipachev V. A. Calculation of shrinkage corrections in harmonic approximation // *J. Mol. Struct: THEOCHEM*. — 1985. — Vol. 121. — P. 143 – 151.
- [100] Sipachev V. A. Diffraction measurements and equilibrium parameters // *Advances in Physical Chemistry*. — 2011. — Vol. 2011. — P. 1–14.

- [101] Application of classical simulations for the computation of vibrational properties of free molecules / D. S. Tikhonov, D. I. Sharapa, J. Schwabedissen, V. V. Rybkin // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2016. — Vol. 18. — P. 28325–28338. — URL: <http://dx.doi.org/10.1039/C6CP05849C>.
- [102] Puzzarini C., Barone V. Extending the molecular size in accurate quantum-chemical calculations: the equilibrium structure and spectroscopic properties of uracil // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2011. — Vol. 13. — P. 7189–7197.
- [103] Peebles S. A., Peebles R. A. Determination of the heavy atom structure of bromobenzene by rotational spectroscopy // *Journal of Molecular Structure.* — 2003. — Vol. 657, no. 1–3. — P. 107 – 116. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022286003003909>.
- [104] Rotational spectroscopy of iodobenzene and iodobenzene–neon with a direct digital 2–8 {ghz} chirped-pulse fourier transform microwave spectrometer / J. L. Neill, S. T. Shipman, L. Alvarez-Valtierra et al. // *Journal of Molecular Spectroscopy.* — 2011. — Vol. 269, no. 1. — P. 21 – 29. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022285211001044>.
- [105] Flexibility of the saturated five-membered ring in 2,5-pyrrolidinedione (succinimide): Electron Diffraction and Quantum-Chemical Studies with Use of Vibrational Spectroscopy Data / N. Vogt, L. S. Khaikin, O. E. Grikina et al. // *The Journal of Physical Chemistry A.* — 2009. — Vol. 113, no. 5. — P. 931–937. — PMID: 19123844. <http://dx.doi.org/10.1021/jp8089177>.
- [106] A benchmark study of molecular structure by experimental and theoretical methods: Equilibrium structure of uracil from gas-phase electron diffraction data and coupled-cluster calculations / N. Vogt, L. S. Khaikin, O. E. Grikina, A. N. Rykov // *Journal of Molecular Structure.* — 2013. — Vol. 1050, no. 0. — P. 114 – 121. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022286013006194>.
- [107] *Regularizing procedures for solving the general inverse problem of structural chemistry and their applications* / I. V. Kochikov, G. M. Kuramshina, V. P. Spiridonov et al. // *Inverse Problems in Engineering Mechanics {II}* / Ed. by M. Tanaka, G.S. Dulikravich. — Elsevier Science Ltd, 2000. —

P. 487 – 491. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080436937501239>.

- [108] The molecular orbital constrained electron diffraction (moted) structural model of quadricyclane determined by electron diffraction combined with ab initio calculations of potential and geometrical parameters / L. Dore, H. J. Geise, C. Van Alsenoy et al. // *Journal of Molecular Structure*. — 1985. — Vol. 129, no. 3. — P. 299 – 314. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022286085801733>.
- [109] Bartell L. S., Romenesko D. J., Wong T. C. Augmented analyses: Method of Predicate Observations // *Molecular Structure by Diffraction Methods* / Ed. by G. A. Sim, L. E. Sutton. — The Chemical Society, Burlington House, London, 1975. — Vol. 3. — P. 72–79.
- [110] Mitzel N. W., Rankin D. W. H. Saracen – molecular structures from theory and experiment c: the best of both worl // *Dalton Transactions*. — 2003. — no. 19. — P. 3650 – 3662.
- [111] Structure and bonding nature of the strained lewis acid 3-methyl-1-boraadamantane: A Case Study Employing a New Data-Analysis Procedure in Gas Electron Diffraction / Yu. V. Vishnevskiy, M. A. Abaev, A. N. Rykov et al. // *Chemistry – A European Journal*. — 2012. — Vol. 18, no. 34. — P. 10585–10594.
- [112] Bauer F., Lukas M. A. Comparin gparameter choice methods for regularization of ill-posed problems // *Mathematics and Computers in Simulation*. — 2011. — Vol. 81, no. 9. — P. 1795 – 1841. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378475411000607>.
- [113] Ito K., Jin B., Zou J. A new choice rule for regularization parameters in tikhonov regularization // *Applicable Analysis*. — 2011. — Vol. 90, no. 10. — P. 1521–1544. — <http://dx.doi.org/10.1080/00036811.2010.541450>.
- [114] Numerical Recipes 3rd Edition: The Art of Scientific Computing / W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery. — 3 edition. — New York, NY, USA : Cambridge University Press, 2007.

- [115] Kullback S., Leibler R. A. On information and sufficiency // *Ann. Math. Statist.* — 1951. — 03. — Vol. 22, no. 1. — P. 79–86.
- [116] Minimization method for balancing continuous prognostic variables between treatment and control groups using kullback-leibler divergence / A. Endo, F. Nagatani, Ch. Hamada, I. Yoshimura // *Contemporary Clinical Trials.* — 2006. — Vol. 27, no. 5. — P. 420 – 431. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1551714406000589>.
- [117] Sipachev V. A. Anharmonic corrections to structural experiment data // *Structural Chemistry.* — 2000. — Vol. 11. — P. 167–172.
- [118] Sipachev V. A. The use of quantum-mechanical third-order force constants in structural studies // *Journal of Molecular Structure.* — 2004. — Vol. 693, no. 1-3. — P. 235 – 240. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TGS-4C4X0MD-8/2/aac306429431b797c63c3efd148a8428>.
- [119] Гиричев Г. В., Журко Г. А., Захаров А. В. Методики обработки электронографических данных и их программные реализации. часть ii. // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. — 2013. — Vol. 56, no. 1. — P. 71–74.
- [120] Vishnevskiy Y. V., Zhabanov Y. A. New implementation of the first-order perturbation theory for calculation of interatomic vibrational amplitudes and corrections in gas electron diffraction // *Journal of Physics: Conference Series.* — 2015. — Vol. 633. — P. 012076. — URL: <http://stacks.iop.org/1742-6596/633/i=1/a=012076>.
- [121] Vishnevskiy Y. V. Unex version 2, [wwwhttp://unexprog.org](http://unexprog.org). — 2015.
- [122] Vishnevskiy Y. V., Tikhonov D. Quantum corrections to parameters of interatomic distance distributions in molecular dynamics simulations // *Theoretical Chemistry Accounts.* — 2016. — Vol. 135. — P. 88.
- [123] Гончарский А. В., Леонов А. С., Ягола А. Г. Обобщенный принцип невязки // Журнал вычислительной математики и математической физики. — 1973. — Vol. 13, no. 2. — P. 294–302.

- [124] Кочкиков И. В., Ковтун Д. М., Тарасов Ю. И. Новый программный комплекс для обработки дифрактограмм с радиальной симметрией // Вычислительные методы и программирование: Новые вычислительные технологии (Электронный научный журнал). — 2008. — Т. 9, № 2. — С. 12–18.
- [125] Vishnevskiy Y. V. Unex version 1.5. — 2007. — URL: <http://unexprog.org>.
- [126] Vishnevskiy Y. V. The initial processing of the gas electron diffraction data: an Improved Method for Obtaining Intensity Curves from Diffraction Patterns // *Journal of Molecular Structure*. — 2007. — Vol. 833. — P. 30–41.
- [127] Vishnevskiy Y. V. The initial processing of the gas electron diffraction data: New Method for Simultaneous Determination of the Sector Function and Electron Wavelength from Gas Standard Data // *Journal of Molecular Structure*. — 2007. — Vol. 871, no. 1-3. — P. 24–32.
- [128] Реутов О. А., Курц А. Л., Бутин К. П. Органическая химия. Ч. 1. — М.: Издательство МГУ, 1999.
- [129] Califano S. *Pathways to Modern Chemical Physics*. — 1 edition. — Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012.
- [130] Frost A. A., Musulin B. A mnemonic device for molecular orbital energies // *The Journal of Chemical Physics*. — 1953. — Vol. 21, no. 3. — P. 572–573. — URL: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/21/3/10.1063/1.1698970>.
- [131] Baird N. C. Quantum organic photochemistry. ii. resonance and aromaticity in the lowest $3\pi\pi^*$ state of cyclic hydrocarbons // *Journal of the American Chemical Society*. — 1972. — Vol. 94, no. 14. — P. 4941–4948. — <http://dx.doi.org/10.1021/ja00769a025>.
- [132] Bühl M., Hirsch A. Spherical aromaticity of fullerenes // *Chemical Reviews*. — 2001. — Vol. 101, no. 5. — P. 1153–1184. — PMID: 11710216. <http://dx.doi.org/10.1021/cr990332q>.
- [133] Stone A. J. A new approach to bonding in transition metal clusters // *Molecular Physics*. — 1980. — Vol. 41, no. 6. — P. 1339–1354.

- [134] Stone A. J. New approach to bonding in transition-metal clusters and related compounds // *Inorganic Chemistry*. — 1981. — Vol. 20, no. 2. — P. 563–571. — <http://dx.doi.org/10.1021/ic50216a049>.
- [135] Hirsch A., Chen Z., Jiao H. Spherical aromaticity in ih symmetrical fullerenes: The $2(N+1)2$ Rule // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2000. — Vol. 39, no. 21. — P. 3915–3917.
- [136] Poater J., Solà M. Open-shell spherical aromaticity: the $2N^2 + 2N + 1$ (with $S = N + 1/2$) rule // *Chem. Commun.* — 2011. — Vol. 47. — P. 11647–11649.
- [137] Reiher M., Hirsch A. From rare gas atoms to fullerenes: Spherical Aromaticity Studied From the Point of View of Atomic Structure Theory // *Chemistry – A European Journal*. — 2003. — Vol. 9, no. 22. — P. 5442–5452.
- [138] Yannouleas C., Landman U. Stabilized-jellium description of neutral and multiply charged fullerenes C_{60}^{\pm} // *Chemical Physics Letters*. — 1994. — Vol. 217, no. 3. — P. 175 – 185. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009261493E14045>.
- [139] Van Vleck J. H. Theory of the variations in paramagnetic anisotropy among different salts of the iron group // *Phys. Rev.* — 1932. — Jul. — Vol. 41. — P. 208–215. — URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.41.208>.
- [140] Akitns P., Overton T., Rourke J. Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry, 5th Edition. — 5th edition edition. — W. H. Freeman, 2009.
- [141] On the molecular and electronic structures of sp^3 and p^4 / B. M. Cossairt, Ch. C. Cummins, A. R. Head et al. // *Journal of the American Chemical Society*. — 2010. — Vol. 132, no. 24. — P. 8459–8465. — PMID: 20515032. URL: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja102580d>.
- [142] Stone A. J., Alderton M. J. A new model of structure and bonding in the boron hydrides // *Inorganic Chemistry*. — 1982. — Vol. 21, no. 6. — P. 2297–2302. — <http://dx.doi.org/10.1021/ic00136a034>.

- [143] Stone A. J. The bonding in boron and transition-metal cluster compounds // *Polyhedron*. — 1984. — Vol. 3, no. 12. — P. 1299 – 1306. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0277538700846938>.
- [144] π aromaticity and three-dimensional aromaticity: Two sides of the Same Coin? / J. Poater, M. Solà, C. Viñas, F. Teixidor // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2014. — Vol. 53, no. 45. — P. 12191–12195.
- [145] Фларри Р. Квантовая химия. Введение. — М.: Мир, 1985.
- [146] Periodic potential functions for pseudorotation and internal rotation / J. D. Lewis, Thomas B. Malloy, Taina H. Chao, J. Laane // *Journal of Molecular Structure*. — 1972. — Vol. 12, no. 3. — P. 427 – 449. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022286072870509>.
- [147] Градштейн И. С., Рыжик И. М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. — 4-е edition. — М.: Физматгиз, 1963.
- [148] NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database NIST Standard Reference Database Number 101 Release 17b, September 2015, Editor: Russell D. Johnson III <http://cccbdb.nist.gov/>.
- [149] Metalloaromaticity / F. Feixas, E. Matito, J. Poater, M. Solà // *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*. — 2013. — Vol. 3, no. 2. — P. 105–122.
- [150] Ultrafast electron diffraction: Structural Dynamics of Molecular Rearrangement in the NO Release from Nitrobenzene / Y. He, A. Gahlmann, J. S. Feenstra et al. // *Chemistry – An Asian Journal*. — 2006. — Vol. 1, no. 1-2. — P. 56–63.
- [151] Stephenson C. V., Coburn W. C., Wilcox W. S. The vibrational spectra and assignments of nitrobenzene, phenyl isocyanate, phenyl isothiocyanate, thionylaniline and anisole // *Spectrochimica Acta*. — 1961. — Vol. 17, no. 9. — P. 933 – 946. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0371195161800295>.
- [152] Carreira L. A., Towns T. G. Raman spectra and barriers to internal rotation: biphenyl and nitrobenzene // *Journal of Molecular Structure*. — 1977. — Vol. 41,

- no. 1. — P. 1 – 9. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022286077800343>.
- [153] The structure of nitrobenzene and the interpretation of the vibrational frequencies of the c-no2 moiety on the basis of ab initio calculations / V. A. Shlyapochnikov, L. S. Khaikin, O. E. Grikina et al. // *Journal of Molecular Structure*. — 1994. — Vol. 326. — P. 1 – 16. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022286094083320>.
- [154] Geometries and of nitrobenzene studied by cas-scf calculations, energies / M. Takezaki, N. Hirota, M. Terazima et al. // *The Journal of Physical Chemistry A*. — 1997. — Vol. 101, no. 28. — P. 5190–5195. — <http://dx.doi.org/10.1021/jp970937v>.
- [155] Sancho-García J. C., Pérez-Jimenez A. J. Nitrobenzene rotational energy barrier: A survey of several ab initio methods // *The Journal of Chemical Physics*. — 2003. — Vol. 119, no. 10. — P. 5121–5127. — URL: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/119/10/10.1063/1.1597632>.
- [156] The infrared spectrum of s-trinitrobenzene and s-trinitrobenzene-d3 / H. F. Shurvell, J. A. Faniran, E. A. Symons, E. Buncel // *Canadian Journal of Chemistry*. — 1967. — Vol. 45, no. 2. — P. 117–121. — <http://dx.doi.org/10.1139/v67-026>.
- [157] Shurvell H. F., Norris A. R., Irish D. E. Raman and far infrared spectra of s-trinitrobenzene and s-trinitrobenzene-d3 // *Canadian Journal of Chemistry*. — 1969. — Vol. 47, no. 14. — P. 2515–2519. — <http://dx.doi.org/10.1139/v69-417>.
- [158] Structure moleculaire de composes nitro aromatiques / J. P. Huvenne, G. Vergoten, G. Fleury et al. // *Journal of Molecular Structure*. — 1984. — Vol. 118, no. 3. — P. 177 – 188. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022286084872154>.
- [159] Peacock T. E., Wilkinson P. T. The electronic structure and spectrum of sym-trinitrobenzene // *Proceedings of the Physical Society*. — 1964. — Vol. 83, no. 3. — P. 355. — URL: <http://stacks.iop.org/0370-1328/83/i=3/a=302>.

- [160] Vladimiroff T. A density functional study of s-trinitrobenzene // *Journal of Molecular Structure: {THEOCHEM}*. — 1998. — Vol. 453, no. 1–3. — P. 119 – 122. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0166128098001882>.
- [161] Альтова Е. П. Молекулярные структуры некоторых азот- и кислородсодержащих соединений на основе данных газовой электронографии и квантовой химии : Ph. D. thesis / Е. П. Альтова ; Москва, МГУ им. М.В.Ломоносова. — 2012.
- [162] Theoretical study of the structure of propanal in the first excited singlet and triplet electronic states: three-dimensional model for torsional and inversion vibrations / A. V. Kudich, V. A. Bataev, A. V. Abramnikov et al. // *Journal of Molecular Structure: {THEOCHEM}*. — 2003. — Vol. 631, no. 1–3. — P. 39 – 51. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0166128003001301>.
- [163] Демидович Б., Марон И. А. Основы вычислительной математики. — М.: Наука., 1967.
- [164] Fornberg B. Generation of finite difference formulas on arbitrarily spaced grids // *Mathematics of Computation*. — 1988. — Vol. 51. — P. 699–706.
- [165] Theoretical study of the structure of 2-methylpropanal in the ground electronic state: Three-dimensional model for torsional vibrations / V. Bataev, A. Kudich, A. Abramnikov et al. // *Journal of Molecular Structure: {THEOCHEM}*. — 2007. — Vol. 822, no. 1–3. — P. 133 – 144. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016612800700512X>.
- [166] Новаковская Ю. В. Молекулярные системы: Теория строения и взаимодействия с излучением. Часть I. Основы квантовой механики и теории симметрии. — УРСС Москва, 2004. — С. 104.
- [167] Кострикин А. И. Введение в алгебру. Часть III. Основные структуры. — 3 edition. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. — Vol. III.
- [168] Nourse J. G. An algebraic description of stereochemical correspondence // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. — 1975. — Vol. 72, no. 6. — P. 2385–2388.

- [169] Balasubramanian K., Dyke T. R. Nuclear spin species, statistical weights and correlation tables for weakly bound van der waals complexes // *The Journal of Physical Chemistry*. — 1984. — Vol. 88, no. 20. — P. 4688–4692. — <http://dx.doi.org/10.1021/j150664a049>.
- [170] Fluxionality and low-lying transition structures of the water trimer / M. Schütz, Th. Bürgi, S. Leutwyler, H. B. Bürgi // *The Journal of Chemical Physics*. — 1993. — Vol. 99, no. 7. — P. 5228–5238. — URL: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/99/7/10.1063/1.465991>.
- [171] Burenin A. V. Symmetry of internal dynamics and separation of motions in the major isomer of the lreo4 molecule // *Optics and Spectroscopy*. — 2004. — Vol. 97, no. 2. — P. 176–183.
- [172] Yoo R. K., Gellene G. I. Symmetry induced kinetic isotope effects in the formation of (co2)+2 // *The Journal of Chemical Physics*. — 1995. — Vol. 102, no. 8. — P. 3227–3237. — URL: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/102/8/10.1063/1.468633>.
- [173] Бокуть Л. А., Кукин Г. П. Неразрешимые алгоритмические проблемы для полугрупп, групп и колец // *Итоги науки и техники. Серия Алгебра. Топология. Геометрия*. — 1987. — Vol. 25. — P. 3–66.
- [174] Benzene; high level quantum chemical calculations, gas electron diffraction pattern recorded on fuji imaging plates and a method to explore systematic discrepancies which was used to determine an improved sector correction / S. Gundersen, S. Samdal, T. G. Strand, H. V. Volden // *Journal of Molecular Structure*. — 2007. — Vol. 832, no. 1-3. — P. 164 – 171. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022286006006958>.
- [175] Takaki Y., Sasada Y., Watanabé T. The crystal structure of α -pyrazinamide // *Acta Crystallographica*. — 1960. — Sep. — Vol. 13, no. 9. — P. 693–702.
- [176] Kalkar A. K., Bhosekar N. M., Kshirsagar S. T. Polarized raman and infrared spectra of pyrazinamide // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*. — 1989. — Vol. 45, no. 6. — P. 635 – 641. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0584853989801710>.

- [177] Experimental and dft study of pyrazinamide / V. Chiş, A. Pîrnaş, T. Jurcă et al. // *Chemical Physics*. — 2005. — Vol. 316, no. 1–3. — P. 153 – 163. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301010405001977>.
- [178] Favila A., Gallo M., Glossman-Mitnik D. Chih-dft determination of the molecular structure infrared spectra, uv spectra and chemical reactivity of three antitubercular compounds: Rifampicin, Isoniazid and Pyrazinamide // *Journal of Molecular Modeling*. — 2007. — Vol. 13, no. 4. — P. 505–518.
- [179] Gunasekaran S., Sailatha E. Vibrational analysis of pyrazinamide // *Indian J. Pure Appl. Phys.* — 2009. — Vol. 47. — P. 259.
- [180] Low temperature infrared spectroscopy study of pyrazinamide: From the Isolated Monomer to the Stable Low Temperature Crystalline Phase / A. Borba, M. Albrecht, A. Gómez-Zavaglia et al. // *The Journal of Physical Chemistry A*. — 2010. — Vol. 114, no. 1. — P. 151–161. — PMID: 20055514. <http://dx.doi.org/10.1021/jp907466h>.
- [181] Cherukuvada S., Thakuria R., Nangia A. Pyrazinamide polymorphs: Relative Stability and Vibrational Spectroscopy // *Crystal Growth & Design*. — 2010. — Vol. 10, no. 9. — P. 3931–3941. — <http://dx.doi.org/10.1021/cg1004424>.
- [182] A new insight into pyrazinamide polymorphic forms and their thermodynamic relationships / R. A. E. Castro, T. M. R. Maria, A. O. L. Évora et al. // *Crystal Growth & Design*. — 2010. — Vol. 10, no. 1. — P. 274–282. — <http://dx.doi.org/10.1021/cg900890n>.
- [183] Polymorph stability prediction: On the Importance of Accurate Structures: A Case Study of Pyrazinamide / N. Wahlberg, P. Ciochoń, V. Petriček, A. Ø. Madsen // *Crystal Growth & Design*. — 2014. — Vol. 14, no. 1. — P. 381–388. — <http://dx.doi.org/10.1021/cg400800u>.
- [184] A computational study of pyrazinamide: Tautomerism, acid–base properties, micro-solvation effects and acid hydrolysis mechanism / M. M. Kabanda, V. T. Tran, Q. T. Tran, E. E. Ebenso // *Computational and Theoretical Chemistry*. — 2014. — Vol. 1046. — P. 30 – 41. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2210271X14003260>.

- [185] Pyrazinamide-diflunisal: A New Dual-Drug Co-Crystal / A. O. L. Évora, R. A. E. Castro, T. M. R. Maria et al. // *Crystal Growth & Design*.— 2011.— Vol. 11, no. 11.— P. 4780–4788.— <http://dx.doi.org/10.1021/cg200288b>.
- [186] Investigation of an amide-pseudo amide hydrogen bonding motif within a series of theophylline:Amide Cocrystals / M. D. Eddleston, M. Arhangelskis, L. Fábíán et al. // *Crystal Growth & Design*.— 2016.— Vol. 16, no. 1.— P. 51–58.— <http://dx.doi.org/10.1021/acs.cgd.5b00905>.
- [187] Ab initio vibrational state calculations with a quartic force field: Applications to H₂CO, C₂H₄, CH₃OH, CH₃CCH, and C₆H₆ / K. Yagi, K. Hirao, T. Taketsugu et al. // *The Journal of Chemical Physics*.— 2004.— Vol. 121, no. 3.— P. 1383–1389.— URL: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/121/3/10.1063/1.1764501>.
- [188] Nist chemistry webbook, <http://webbook.nist.gov>.
- [189] The accuracy of ab initio molecular geometries for systems containing second-row atoms / S. Coriani, D. Marchesan, J. Gauss et al. // *The Journal of Chemical Physics*.— 2005.— Vol. 123, no. 18.— P. 184107.— URL: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/123/18/10.1063/1.2104387>.
- [190] The r.alpha. structures of pyrazine and pyrimidine by the combined analysis of electron diffraction, liquid-crystal nmr, and rotational data / S. Cradock, Ph. B. Liescheski, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson // *Journal of the American Chemical Society*.— 1988.— Vol. 110, no. 9.— P. 2758–2763.— <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja00217a011>.
- [191] Bormans B. J. M., With G. D., Mijlhoff F. C. The molecular structure of pyrazine as determined from gas-phase electron diffraction data // *Journal of Molecular Structure*.— 1977.— Vol. 42.— P. 121 – 128.— URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002228607787035X>.
- [192] Bonnet J. J., Ibers J. A. Structure of histamine // *Journal of the American Chemical Society*.— 1973.— Vol. 95, no. 15.— P. 4829–4833.— PMID: 4741278. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00796a011>.

- [193] Structural and vibrational study of the tautomerism of histamine free-base in solution / F. J. Ramírez, I. Tuñón, J. A. Collado, E. Silla // *Journal of the American Chemical Society*. — 2003. — Vol. 125, no. 8. — P. 2328–2340. — PMID: 12590563. <http://dx.doi.org/10.1021/ja027103x>.
- [194] Electronic structure of imidazole, its tautomerism and mechanism for h-d exchange in aqueous solution / Yu. A. Borisov, N. P. Vorob'eva, I. A. Abronin, A. F. Kolomiets // *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science*. — 1988. — Vol. 37, no. 12. — P. 2504–2507.
- [195] Nagy P. I., Tejada F. R., Messer W. S. J. Theoretical studies of the tautomeric equilibria for five-member n-heterocycles in the gas phase and in solution // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2005. — Vol. 109, no. 47. — P. 22588–22602. — PMID: 16853941. <http://dx.doi.org/10.1021/jp053076w>.
- [196] Kesharwani M. K., Brauer B., Martin J. M. L. Frequency and zero-point vibrational energy scale factors for double-hybrid density functionals (and other selected methods): Can Anharmonic Force Fields Be Avoided? // *The Journal of Physical Chemistry A*. — 2015. — Vol. 119, no. 9. — P. 1701–1714. — PMID: 25296165. <http://dx.doi.org/10.1021/jp508422u>.
- [197] Vishnevskiy Y. V., Zhabanov Y. A. New implementation of the first-order perturbation theory for calculation of interatomic vibrational amplitudes and corrections in gas electron diffraction // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2015. — Vol. 633. — P. 012076. — URL: <http://stacks.iop.org/1742-6596/633/i=1/a=012076>.
- [198] Семиохин И. А., Страхов Б. В., Осипов А. И. Кинетика химических реакций. — М.: Издательство Московского Университета, 1995.
- [199] Atkins P., De Paula J. *Physical Chemistry*. — 8rev ed edition. — Oxford University Press, 2006.
- [200] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. *Статистическая физика. Часть 1*. — М.: Наука, 1976. — Vol. V.

- [201] Гамов Г. А. Очерк развития учения о строении атомного ядра. теория радиоактивного распада // Успехи Физических Наук. — 1930. — Vol. X, no. 4. — P. 531–544.
- [202] Tunneling of an energy eigenstate through a parabolic barrier viewed from wigner phase space / D. M. Heim, W. P. Schleich, P. M. Alsing et al. // *Physics Letters A*. — 2013. — Vol. 377, no. 31–33. — P. 1822 – 1825. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0375960113004878>.
- [203] Garrett B. C., Truhlar D. G. Accuracy of tunneling corrections to transition state theory for thermal rate constants of atom transfer reactions // *The Journal of Physical Chemistry*. — 1979. — Vol. 83, no. 1. — P. 200–203. — <http://dx.doi.org/10.1021/j100464a026>.
- [204] A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (dft-d) for the 94 elements h-pu / S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg // *The Journal of Chemical Physics*. — 2010. — Vol. 132, no. 15. — URL: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/132/15/10.1063/1.3382344>.
- [205] Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory // *Journal of Computational Chemistry*. — 2011. — Vol. 32, no. 7. — P. 1456–1465.
- [206] Modify date: 2015-10-03. URL: <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/histamine>.
- [207] URL: <http://webbook.nist.gov>.
- [208] Nosé S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods // *Journal Chem. Phys.* — 1984. — Vol. 81, no. 1. — P. 511–519. — URL: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/81/1/10.1063/1.447334>.
- [209] Hoover W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions // *Phys. Rev. A*. — 1985. — Mar. — Vol. 31. — P. 1695–1697. — URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.31.1695>.

- [210] Martyna G. J., Klein M. L., Tuckerman M. Nosé–hoover chains t: The canonical ensemble via continuous dynamical systems // *The Journal of Chemical Physics*. — 1992. — Vol. 97, no. 4. — P. 2635–2643. — URL: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/97/4/10.1063/1.463940>.
- [211] Bondi A. van der waals volumes and radii // *The Journal of Physical Chemistry*. — 1964. — Vol. 68, no. 3. — P. 441–451. — <http://dx.doi.org/10.1021/j100785a001>.
- [212] King R. B. Three-dimensional aromaticity in polyhedral boranes and molecules, related // *Chemical Reviews*. — 2001. — Vol. 101, no. 5. — P. 1119–1152. — PMID: 11710215. <http://dx.doi.org/10.1021/cr000442t>.
- [213] Aihara J. Three-dimensional aromaticity of polyhedral boranes // *Journal of the American Chemical Society*. — 1978. — Vol. 100, no. 11. — P. 3339–3342. — <http://dx.doi.org/10.1021/ja00479a015>.
- [214] Неорганическая химия: В 3-х т. Т. 2: Химия непериодических элементов. Под ред. Ю.Д. Третьякова / А. А. Дроздов, В. П. Зломанов, Г.Н. Мазо, Ф.М. Спиридонов. — М.: "Академия 2004. — Vol. 2.
- [215] Bohn R. K., Bohn M. D. Molecular structures of 1,2-, 1,7-, and 1,12-dicarbocloso-decaborane(12), $b_{10}c_{2}h_{12}$ // *Inorganic Chemistry*. — 1971. — Vol. 10, no. 2. — P. 350–355. — <http://dx.doi.org/10.1021/ic50096a026>.
- [216] Gas-phase electron diffraction studies of the icosahedral carbaboranes, ortho-, meta- and para- $c_{2}b_{10}h_{12}$ / A. R. Turner, H. E. Robertson, K. B. Borisenko et al. // *Dalton Trans.* — 2005. — no. 7. — P. 1310–1318.
- [217] Electron diffraction study of the neocarborane molecule / L. V. Vilkov, V. S. Mastryukov, A. F. Zhigach, V. N. Siryatskaya // *Journal of Structural Chemistry*. — 1966. — Vol. 7, no. 6. — P. 818–820.
- [218] Microwave spectra and structures of 1,2-(ortho)- and 1,7-(meta)-carborane, $c_{2}b_{10}h_{12}$ / S. Samdal, H. Møllendal, D. Hnyk, J. Holub // *The Journal of Physical Chemistry A*. — 2011. — Vol. 115, no. 15. — P. 3380–3385. — URL: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp200820d>.

- [219] Electron-diffraction study of the c,c'-dimethylcarborane molecule in vapors / L. V. Vilkov, V. S. Mastryukov, A. F. Zhigach, V. N. Siryatskaya // *Journal of Structural Chemistry*. — 1967. — Vol. 8, no. 1. — P. 1–5.
- [220] Electron-diffraction study of the structure of the b, b'-diiodoneo carborane / L. V. Vilkov, L. S. Khaikin, A. F. Zhigach, V. N. Siryatskaya // *Journal of Structural Chemistry*. — 1968. — Vol. 9, no. 5. — P. 781–783.
- [221] Electron-diffraction determination of the length of the iodine - carbon bond in c,c'-di-iodoneocarborane 1,7-c₂i₂b₁₀h₁₀ / V. S. Mastryukov, L. V. Vilkov, A. V. Golubinskii et al. // *Journal of Structural Chemistry*. — 1979. — Vol. 19, no. 4. — P. 659–660.
- [222] The gaseous structure of closo-9,12-(sh)2-1,2-c₂b₁₀h₁₀, a modifier of gold surfaces, as determined using electron diffraction and computational methods / D. A. Wann, P. D. Lane, H. E. Robertson et al. // *Dalton Trans.* — 2013. — Vol. 42. — P. 12015–12019.
- [223] Li J., Logan C. F., Jones M. Simple syntheses and alkylation reactions of 3-iodo-o-carborane and 9, 12-diiodo-o-carborane // *Inorganic Chemistry*. — 1991. — Vol. 30, no. 25. — P. 4866–4868. — <http://dx.doi.org/10.1021/ic00025a037>.
- [224] Facile electrophilic iodination of icosahedral carboranes. synthesis of carborane derivatives with boron-carbon bonds via the palladium-catalyzed reaction of diiodocarboranes with grignard reagents / Zh. Zheng, W. Jiang, A. A. Zinn et al. // *Inorganic Chemistry*. — 1995. — Vol. 34, no. 8. — P. 2095–2100. — <http://dx.doi.org/10.1021/ic00112a023>.
- [225] 9,12-Diiodo-1,2-dicarba-*closo*-dodecaborane(12) / A. S. Batsanov, M. A. Fox, J. A. K. Howard et al. // *Acta Crystallographica Section C*. — 2003. — Feb. — Vol. 59, no. 2. — P. o74–o76. — URL: <https://doi.org/10.1107/S0108270102023582>.
- [226] Pyykkö P., Atsumi M. Molecular single-bond covalent radii for elements 1–118 // *Chemistry – A European Journal*. — 2009. — Vol. 15, no. 1. — P. 186–197.

Приложения

Геометрические параметры молекулы пиразинамида

Таблица 6.3 Длины связей в пиразинамиде, полученные из структурного анализа методом ГЭ. Величины приведены в даны в Å. Нумерация атомов совпадает с данной на рис. 4.1.

Параметр	r_e	r_g	$w_{\text{GED}}^{\text{K-L}}$
$r\text{C1N2}$	1.341(3)	1.342(3)	1
$r\text{C1C6}$	1.404(2)	1.405(2)	1
$r\text{C1C7}$	1.493(1)	1.514(1)	1
$r\text{N2C3}$	1.333(3)	1.337(3)	1
$r\text{C3C4}$	1.390(2)	1.401(2)	1
$r\text{C3H}$	1.082(8)	1.109(8)	0.02
$r\text{C4N5}$	1.326(3)	1.341(3)	1
$r\text{C4H}$	1.082(8)	1.110(8)	0.02
$r\text{N5C6}$	1.331(3)	1.339(3)	1
$r\text{C6H}$	1.080(8)	1.107(8)	0.02
$r\text{C7N8}$	1.335(2)	1.361(2)	1
$r\text{C7O}$	1.219(1)	1.225(1)	1
$r\text{N8H13}$	1.002(7)	1.032(7)	0.07
$r\text{N8H14}$	1.001(6)	1.030(6)	0.09
$r\text{N2} \cdots \text{H13}$	2.249(7)	2.271(7)	0.98

Таблица 6.4 Валентные углы в пиразинамиде, полученные из структурного анализа методом ГЭ. Величины приведены в °. Нумерация атомов совпадает с данной на рис. 4.1.

Параметр	r_e	$w_{\text{GED}}^{\text{K-L}}$
$\angle\text{N2C1C6}$	120.7(2)	0.99
$\angle\text{N2C1C7}$	118.8(2)	0.94
$\angle\text{C1N2C3}$	116.5(2)	0.99
$\angle\text{C6C1C7}$	120.5(2)	1
$\angle\text{C1C6N5}$	122.4(3)	0.99
$\angle\text{C1C6H}$	119.3(5)	0.48
$\angle\text{C1C7N8}$	114.1(2)	0.91
$\angle\text{C1C7O}$	121.0(2)	0.89
$\angle\text{N2C3C4}$	122.1(2)	0.90
$\angle\text{N2C3H}$	117.0(4)	0.08
$\angle\text{C4C3H}$	120.9(4)	0.44
$\angle\text{C3C4N5}$	122.1(2)	0.91
$\angle\text{C3C4H}$	120.7(4)	0.09
$\angle\text{N5C4H}$	117.2(4)	0.34
$\angle\text{C4N5C6}$	116.2(2)	1
$\angle\text{N5C6H}$	118.3(5)	0.04
$\angle\text{N8C7O}$	124.9(2)	1
$\angle\text{C7N8H13}$	119.1(22)	0
$\angle\text{C7N8H14}$	119.0(23)	0
$\angle\text{HN8H}$	121.8(19)	0

Геометрические параметры молекулы гистамина

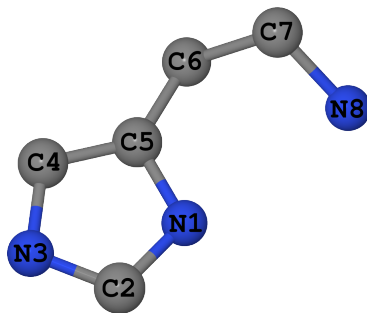


Рис. 6.4 Нумерация атомов в гистамине. Водороды на рисунке опущены.

Геометрические параметры конформера ¹G-IVa

Таблица 6.5 Длины связей в конформере гистамина ¹G-IVa, полученные из совместного структурного анализа методом ГЭ и вращательной спектроскопии. Величины приведены в Å. Нумерация атомов совпадает с данной на рис. 6.4.

Параметр	r_e	r_g	$w_{\text{GED}}^{\text{K-L}}$	$w_{\text{MW}}^{\text{K-L}}$
r_{N1C2}	1.358(4)	1.370(4)	0.67	0.23
r_{N1C5}	1.375(4)	1.386(4)	0.26	0.67
r_{N1H}	1.015(16)	1.034(16)	0	0
r_{C2N3}	1.318(4)	1.324(4)	0.68	0.18
r_{C2H}	1.079(12)	1.099(12)	0	0
r_{N3C4}	1.372(4)	1.378(4)	0.70	0.17
r_{C4C5}	1.384(4)	1.392(4)	0.38	0.51
r_{C4H}	1.080(12)	1.100(12)	0	0
r_{C5C6}	1.489(3)	1.498(3)	0.02	0.97
r_{C6C7}	1.525(4)	1.538(4)	0.04	0.91
$r_{\text{C6H}_{\text{cp.}}}$	1.095(19)	1.117(19)	0	0
r_{C7N8}	1.469(4)	1.480(4)	0.16	0.68
$r_{\text{C7H}_{\text{cp.}}}$	1.095(21)	1.116(21)	0	0
$r_{\text{N8H}_{\text{cp.}}}$	1.015(16)	1.035(16)	0	0

Таблица 6.6 Валентные углы в конформере гистамина ^1G-IVa , полученные из совместного структурного анализа методом ГЭ и вращательной спектроскопии. Величины приведены в $^\circ$. Нумерация атомов совпадает с данной на рис. 6.4.

Параметр	r_e	w_{GED}^{K-L}	w_{MW}^{K-L}
$\angle C2N1C5$	109.2(7)	0.05	0
$\angle C2N1H$	128.7(12)	0	0
$\angle N1C2N3$	111.3(4)	0.02	0.03
$\angle N1C2H$	122.6(10)	0	0
$\angle C5N1H$	121.8(10)	0	0
$\angle N1C5C4$	102.7(5)	0.19	0.69
$\angle N1C5C6$	122.5(2)	0.01	0.94
$\angle N3C2H$	126.0(6)	0	0.01
$\angle C2N3C4$	104.4(3)	0.07	0.10
$\angle N3C4C5$	112.4(5)	0.19	0.50
$\angle N3C4H$	121.5(5)	0	0.01
$\angle C5C4H$	126.2(9)	0.01	0.01
$\angle C4C5C6$	134.8(6)	0.08	0.69
$\angle C5C6C7$	113.2(2)	0	1
$\angle C5C6H_{cp.}$	109.6(3)	0	0.63
$\angle C7C6H_{cp.}$	108.9(3)	0	0.63
$\angle C6C7N8$	110.0(3)	0.01	0.73
$\angle C6C7H_{cp.}$	109.3(6)	0	0.01
$\angle HC6H$	106.4(6)	0	0.87
$\angle N8C7H_{cp.}$	110.3(4)	0	0.15
$\angle C7N8H_{cp.}$	109.7(19)	0	0
$\angle HC7H$	107.5(10)	0	0.02
$\angle HN8H$	106.4(22)	0	0

Геометрические параметры конформера ${}^3G\text{-Ib}$

Таблица 6.7 Длины связей в конформере гистамина ${}^3G\text{-Ib}$, полученные из совместного структурного анализа методом ГЭ и вращательной спектроскопии. Величины приведены в Å. Нумерация атомов совпадает с данной на рис. 6.4.

Параметр	r_e	r_g	$w_{\text{GED}}^{\text{K-L}}$	$w_{\text{MW}}^{\text{K-L}}$
$r\text{N1C2}$	1.323(2)	1.331(2)	0	1
$r\text{N1C5}$	1.380(3)	1.385(3)	0	1
$r\text{C2N3}$	1.360(3)	1.370(3)	0.11	0.88
$r\text{C2H}$	1.078(4)	1.097(4)	0.01	0.95
$r\text{N3C4}$	1.369(3)	1.379(3)	0	1
$r\text{N3H}$	1.007(4)	1.026(4)	0	0.98
$r\text{C4C5}$	1.382(3)	1.389(3)	0	1
$r\text{C4H}$	1.078(5)	1.098(5)	0.02	0.68
$r\text{C5C6}$	1.499(3)	1.514(3)	0	1
$r\text{C6C7}$	1.523(2)	1.534(2)	0	1
$r\text{C6H}_{\text{cp.}}$	1.093(10)	1.117(10)	0	0.01
$r\text{C7N8}$	1.456(2)	1.470(2)	0.01	0.99
$r\text{C7H}_{\text{cp.}}$	1.095(7)	1.115(7)	0	0.28
$r\text{N8H}_{\text{cp.}}$	1.016(5)	1.036(5)	0	0.54

Таблица 6.8 Валентные углы в конформере гистамина ${}^3G\text{-Ib}$, полученные из совместного структурного анализа методом ГЭ и вращательной спектроскопии. Величины приведены в $^\circ$. Нумерация атомов совпадает с данной на рис. 6.4.

Параметр	r_e	$w_{\text{GED}}^{\text{K-L}}$	$w_{\text{MW}}^{\text{K-L}}$
$\angle\text{C2N1C5}$	105.5(2)	0	1
$\angle\text{N1C2N3}$	111.7(2)	0.14	0.79
$\angle\text{N1C2H}$	126.0(4)	0.05	0.03
$\angle\text{N1C5C4}$	109.7(2)	0	1
$\angle\text{N1C5C6}$	121.7(2)	0	1
$\angle\text{N3C2H}$	122.3(3)	0.04	0.87
$\angle\text{C2N3C4}$	107.4(3)	0.15	0.03
$\angle\text{C2N3H}$	126.3(5)	0	0
$\angle\text{C4N3H}$	126.4(6)	0.01	0.01
$\angle\text{N3C4C5}$	105.8(3)	0	1
$\angle\text{N3C4H}$	122.5(2)	0	1
$\angle\text{C5C4H}$	131.7(4)	0.02	0.94
$\angle\text{C4C5C6}$	128.6(3)	0	1
$\angle\text{C5C6C7}$	112.6(1)	0	1
$\angle\text{C5C6H}_{\text{cp.}}$	109.4(2)	0	1
$\angle\text{C7C6H}_{\text{cp.}}$	109.1(2)	0	1
$\angle\text{C6C7N8}$	109.6(2)	0	1
$\angle\text{C6C7H}_{\text{cp.}}$	108.8(2)	0	1
$\angle\text{HC6H}$	107.1(5)	0	1
$\angle\text{N8C7H}_{\text{cp.}}$	111.0(3)	0	0.63
$\angle\text{C7N8H}_{\text{cp.}}$	109.4(4)	0	0.26
$\angle\text{HC7H}$	107.6(5)	0	1
$\angle\text{HN8H}$	106.4(10)	0	0

Геометрические параметры конформера ${}^3G\text{-Ic}$

Таблица 6.9 Длины связей в конформере гистамина ${}^3G\text{-Ic}$, полученные из совместного структурного анализа методом ГЭ и вращательной спектроскопии. Величины приведены в Å. Нумерация атомов совпадает с данной на рис. 6.4.

Параметр	r_e	r_g	$w_{\text{GED}}^{\text{K-L}}$	$w_{\text{MW}}^{\text{K-L}}$
$r\text{N1C2}$	1.322(2)	1.327(2)	0	1
$r\text{N1C5}$	1.379(3)	1.387(3)	0	1
$r\text{C2N3}$	1.360(3)	1.373(3)	0.11	0.88
$r\text{C2H}$	1.078(4)	1.098(4)	0.01	0.95
$r\text{N3C4}$	1.369(3)	1.381(3)	0	1
$r\text{N3H}$	1.007(4)	1.026(4)	0	0.98
$r\text{C4C5}$	1.383(3)	1.392(3)	0	1
$r\text{C4H}$	1.078(5)	1.098(5)	0.02	0.68
$r\text{C5C6}$	1.497(3)	1.503(3)	0	1
$r\text{C6C7}$	1.532(2)	1.549(2)	0	1
$r\text{C6H}_{\text{cp.}}$	1.095(10)	1.114(10)	0	0.01
$r\text{C7N8}$	1.451(2)	1.462(2)	0.01	0.99
$r\text{C7H}_{\text{cp.}}$	1.093(7)	1.116(7)	0	0.28
$r\text{N8H}_{\text{cp.}}$	1.015(32)	1.035(32)	0	0

Таблица 6.10 Валентные углы в конформере гистамина ${}^3G\text{-Ic}$, полученные из совместного структурного анализа методом ГЭ и вращательной спектроскопии. Величины приведены в $^\circ$. Нумерация атомов совпадает с данной на рис. 6.4.

Параметр	r_e	$w_{\text{GED}}^{\text{K-L}}$	$w_{\text{MW}}^{\text{K-L}}$
$\angle\text{C2N1C5}$	105.5(2)	0	1
$\angle\text{N1C2N3}$	111.7(2)	0.14	0.79
$\angle\text{N1C2H}$	126.0(4)	0.05	0.03
$\angle\text{N1C5C4}$	109.7(2)	0	1
$\angle\text{N1C5C6}$	121.4(2)	0	1
$\angle\text{N3C2H}$	122.3(3)	0.04	0.87
$\angle\text{C2N3C4}$	107.3(3)	0.15	0.03
$\angle\text{C2N3H}$	126.3(5)	0	0
$\angle\text{C4N3H}$	126.4(6)	0.01	0.01
$\angle\text{N3C4C5}$	105.8(3)	0	1
$\angle\text{N3C4H}$	122.3(2)	0	1
$\angle\text{C5C4H}$	131.9(4)	0.02	0.93
$\angle\text{C4C5C6}$	129.0(3)	0	1
$\angle\text{C5C6C7}$	112.8(1)	0	1
$\angle\text{C5C6H}_{\text{cp.}}$	109.4(2)	0	1
$\angle\text{C7C6H}_{\text{cp.}}$	109.4(2)	0	1
$\angle\text{C6C7N8}$	115.5(2)	0	1
$\angle\text{C6C7H}_{\text{cp.}}$	108.9(2)	0	1
$\angle\text{HC6H}$	106.2(5)	0	1
$\angle\text{N8C7H}_{\text{cp.}}$	108.1(2)	0	0.79
$\angle\text{C7N8H}_{\text{cp.}}$	109.6(4)	0	0.18
$\angle\text{HC7H}$	106.9(5)	0	1
$\angle\text{HN8H}$	106.4(6)	0	0.05

Геометрические параметры конформера ${}^3G-Vb$

Таблица 6.11 Длины связей в конформере гистамина ${}^3G-Vb$, полученные из совместного структурного анализа методом ГЭ и вращательной спектроскопии. Величины приведены в Å. Нумерация атомов совпадает с данной на рис. 6.4.

Параметр	r_e	r_g	w_{GED}^{K-L}	w_{MW}^{K-L}
$rN1C2$	1.323(2)	1.329(2)	0	1
$rN1C5$	1.381(3)	1.386(3)	0	1
$rC2N3$	1.358(3)	1.370(3)	0.11	0.88
$rC2H$	1.077(4)	1.097(4)	0.01	0.95
$rN3C4$	1.368(3)	1.380(3)	0	1
$rN3H$	1.006(4)	1.026(4)	0	0.98
$rC4C5$	1.383(3)	1.391(3)	0	1
$rC4H$	1.078(5)	1.098(5)	0.02	0.68
$rC5C6$	1.500(3)	1.511(3)	0	1
$rC6C7$	1.524(2)	1.537(2)	0	1
$rC6H_{cp.}$	1.093(37)	1.115(37)	0	0
$rC7N8$	1.452(2)	1.464(2)	0.01	0.99
$rC7H_{cp.}$	1.097(40)	1.119(40)	0	0
$rN8H_{cp.}$	1.015(170)	1.035(170)	0	0

Таблица 6.12 Валентные углы в конформере гистамина ${}^3G-Vb$, полученные из совместного структурного анализа методом ГЭ и вращательной спектроскопии. Величины приведены в $^\circ$. Нумерация атомов совпадает с данной на рис. 6.4.

Параметр	r_e	$w_{\text{GED}}^{\text{K-L}}$	$w_{\text{MW}}^{\text{K-L}}$
$\angle\text{C2N1C5}$	105.7(2)	0	1
$\angle\text{N1C2N3}$	111.6(2)	0.13	0.80
$\angle\text{N1C2H}$	126.0(4)	0.05	0.03
$\angle\text{N1C5C4}$	109.4(2)	0	1
$\angle\text{N1C5C6}$	122.6(2)	0	1
$\angle\text{N3C2H}$	122.4(3)	0.04	0.88
$\angle\text{C2N3C4}$	107.4(3)	0.15	0.02
$\angle\text{C2N3H}$	126.2(5)	0	0
$\angle\text{C4N3H}$	126.4(6)	0.01	0.01
$\angle\text{N3C4C5}$	105.9(3)	0	1
$\angle\text{N3C4H}$	122.3(2)	0	1
$\angle\text{C5C4H}$	131.8(4)	0.02	0.94
$\angle\text{C4C5C6}$	128.0(3)	0	1
$\angle\text{C5C6C7}$	113.0(2)	0	0.99
$\angle\text{C5C6H}_{\text{cp.}}$	109.2(3)	0	0.44
$\angle\text{C7C6H}_{\text{cp.}}$	108.8(2)	0	0.99
$\angle\text{C6C7N8}$	109.6(3)	0	0.38
$\angle\text{C6C7H}_{\text{cp.}}$	108.6(7)	0	0
$\angle\text{HC6H}$	107.6(7)	0	0.60
$\angle\text{N8C7H}_{\text{cp.}}$	111.2(5)	0	0.04
$\angle\text{C7N8H}_{\text{cp.}}$	109.5	0	0
$\angle\text{HC7H}$	107.6(13)	0	0.01
$\angle\text{HN8H}$	107.7	0	0

Геометрические параметры конформера ${}^3G-Vc$

Таблица 6.13 Длины связей в конформере гистамина ${}^3G-Vc$, полученные из совместного структурного анализа методом ГЭ и вращательной спектроскопии. Величины приведены в Å. Нумерация атомов совпадает с данной на рис. 6.4.

Параметр	r_e	r_g	$w_{\text{GED}}^{\text{K-L}}$	$w_{\text{MW}}^{\text{K-L}}$
$r\text{N1C2}$	1.324(2)	1.329(2)	0	1
$r\text{N1C5}$	1.381(3)	1.387(3)	0	1
$r\text{C2N3}$	1.358(3)	1.370(3)	0.11	0.88
$r\text{C2H}$	1.077(4)	1.098(4)	0.01	0.95
$r\text{N3C4}$	1.368(3)	1.380(3)	0	1
$r\text{N3H}$	1.007(4)	1.026(4)	0	0.98
$r\text{C4C5}$	1.383(3)	1.392(3)	0	1
$r\text{C4H}$	1.078(5)	1.098(5)	0.02	0.68
$r\text{C5C6}$	1.499(3)	1.509(3)	0	1
$r\text{C6C7}$	1.534(2)	1.547(2)	0	1
$r\text{C6H}_{\text{cp.}}$	1.095(37)	1.116(37)	0	0
$r\text{C7N8}$	1.450(2)	1.460(2)	0.01	0.99
$r\text{C7H}_{\text{cp.}}$	1.094(40)	1.116(40)	0	0
$r\text{N8H}_{\text{cp.}}$	1.016(52)	1.035(52)	0	0

Таблица 6.14 Валентные углы в конформере гистамина ${}^3G-Vc$, полученные из совместного структурного анализа методом ГЭ и вращательной спектроскопии. Величины приведены в $^\circ$. Нумерация атомов совпадает с данной на рис. 6.4.

Параметр	r_e	w_{GED}^{K-L}	w_{MW}^{K-L}
$\angle C2N1C5$	105.6(2)	0	1
$\angle N1C2N3$	111.6(2)	0.13	0.80
$\angle N1C2H$	126.0(4)	0.05	0.03
$\angle N1C5C4$	109.5(2)	0	1
$\angle N1C5C6$	122.5(2)	0	1
$\angle N3C2H$	122.4(3)	0.04	0.88
$\angle C2N3C4$	107.5(3)	0.15	0.02
$\angle C2N3H$	126.2(5)	0	0
$\angle C4N3H$	126.3(6)	0.01	0.01
$\angle N3C4C5$	105.9(3)	0	1
$\angle N3C4H$	122.3(2)	0	1
$\angle C5C4H$	131.8(4)	0.02	0.94
$\angle C4C5C6$	128.0(3)	0	1
$\angle C5C6C7$	112.6(2)	0	0.99
$\angle C5C6H_{cp.}$	109.2(3)	0	0.44
$\angle C7C6H_{cp.}$	109.2(2)	0	0.99
$\angle C6C7N8$	115.3(3)	0	0.38
$\angle C6C7H_{cp.}$	108.8(7)	0	0
$\angle HC6H$	107.2(7)	0	0.61
$\angle N8C7H_{cp.}$	108.3(5)	0	0.03
$\angle C7N8H_{cp.}$	108.8(38)	0	0
$\angle HC7H$	107.1(14)	0	0
$\angle HN8H$	105.4(46)	0	0

Геометрические параметры конформера 3T -а

Таблица 6.15 Длины связей в конформере гистамина 3T -а, полученные из совместного структурного анализа методом ГЭ и вращательной спектроскопии. Величины приведены в Å. Нумерация атомов совпадает с данной на рис. 6.4.

Параметр	r_e	r_g	$w_{\text{GED}}^{\text{K-L}}$	$w_{\text{MW}}^{\text{K-L}}$
$r\text{N1C2}$	1.322(2)	1.328(2)	0	1
$r\text{N1C5}$	1.379(3)	1.385(3)	0	1
$r\text{C2N3}$	1.359(3)	1.371(3)	0.11	0.88
$r\text{C2H}$	1.078(4)	1.098(4)	0.01	0.95
$r\text{N3C4}$	1.369(3)	1.380(3)	0	1
$r\text{N3H}$	1.006(4)	1.026(4)	0	0.98
$r\text{C4C5}$	1.382(3)	1.391(3)	0	1
$r\text{C4H}$	1.078(5)	1.098(5)	0.02	0.68
$r\text{C5C6}$	1.497(3)	1.508(3)	0	1
$r\text{C6C7}$	1.522(2)	1.535(2)	0	1
$r\text{C6H}_{\text{cp.}}$	1.094(82)	1.116(82)	0	0
$r\text{C7N8}$	1.456(2)	1.467(2)	0.01	0.99
$r\text{C7H}_{\text{cp.}}$	1.096(81)	1.117(81)	0	0
$r\text{N8H}_{\text{cp.}}$	1.015(64)	1.033(64)	0	0

Таблица 6.16 Валентные углы в конформере гистамина 3T -а, полученные из совместного структурного анализа методом ГЭ и вращательной спектроскопии. Величины приведены в $^\circ$. Нумерация атомов совпадает с данной на рис. 6.4.

Параметр	r_e	$w_{\text{GED}}^{\text{K-L}}$	$w_{\text{MW}}^{\text{K-L}}$
$\angle\text{C2N1C5}$	105.5(2)	0	1
$\angle\text{N1C2N3}$	111.7(2)	0.14	0.79
$\angle\text{N1C2H}$	126.0(4)	0.05	0.03
$\angle\text{N1C5C4}$	109.7(2)	0	1
$\angle\text{N1C5C6}$	121.7(2)	0	1
$\angle\text{N3C2H}$	122.3(3)	0.04	0.88
$\angle\text{C2N3C4}$	107.4(3)	0.15	0.03
$\angle\text{C2N3H}$	126.3(5)	0	0
$\angle\text{C4N3H}$	126.3(6)	0.01	0.01
$\angle\text{N3C4C5}$	105.8(3)	0	1
$\angle\text{N3C4H}$	122.3(2)	0	1
$\angle\text{C5C4H}$	131.9(4)	0.02	0.94
$\angle\text{C4C5C6}$	128.6(3)	0	1
$\angle\text{C5C6C7}$	113.2(1)	0	1
$\angle\text{C5C6H}_{\text{cp.}}$	109.7(2)	0	1
$\angle\text{C7C6H}_{\text{cp.}}$	109.0(2)	0	1
$\angle\text{C6C7N8}$	109.9(2)	0	1
$\angle\text{C6C7H}_{\text{cp.}}$	108.6(2)	0	1
$\angle\text{HC6H}$	105.9(5)	0	1
$\angle\text{N8C7H}_{\text{cp.}}$	111.2(2)	0	1
$\angle\text{C7N8H}_{\text{cp.}}$	109.7	0	0
$\angle\text{HC7H}$	107.2(5)	0	1
$\angle\text{HN8H}$	106.3	0	0

Геометрические параметры молекул 9,12- X_2 -клозо-1,2- дикарбододекаборанов ($X=I, Br$)

Таблица 6.17 Геометрические параметры 9,12- X_2 -клозо-1,2-дикарбододекаборанов ($X=I, Br$). Длины связей (r) приведены Å, валентные углы (\angle) – в °. Острые и тупые валентные углы усреднены и приведены по отдельности.

Параметр	X=I			X=Br		
	r_e	r_g	$w_{GED}^{(K-L)}$	r_e	r_g	$w_{GED}^{(K-L)}$
r_{CC}	1.621(32)	1.637(32)	0.10	1.623(12)	1.641(5)	0.01
$r_{BC_{cp}}$	1.699(15)	1.715(15)	0.45	1.701(5)	1.719(3)	0.14
$r_{BB_{cp}}$	1.778(16)	1.793(16)	0.63	1.777(5)	1.793(3)	0.22
r_{BX}	2.139(9)	2.148(9)	0.99	1.929(3)	1.940(3)	0.95
r_{CH}	1.088(59)	1.108(59)	0	1.086(22)	1.106(3)	0
$r_{BH_{cp}}$	1.183(236)	1.205(236)	0	1.183(85)	1.204(4)	0
\angle_{CCB}	61.8(9)		0	61.8(3)		0
\angle_{CCB}	111.7(7)		0.09	111.8(3)		0
\angle_{CBC}	56.4(17)		0	56.4(7)		0
$\angle_{CBV_{cp}}$	58.4(7)		0.11	58.4(3)		0.02
$\angle_{CBV_{cp}}$	103.9(11)		0.14	103.8(4)		0.04
$\angle_{BCV_{cp}}$	63.2(10)		0.05	63.1(4)		0.01
$\angle_{BCV_{cp}}$	116.2(9)		0.37	116.0(3)		0.06
$\angle_{BBV_{cp}}$	60.0(6)		0.52	60.0(2)		0.11
$\angle_{BBV_{cp}}$	108.0(9)		0.30	108.1(3)		0.08
$\angle_{BBX_{cp}}$	121.7(5)		0.93	121.7(2)		0.48
\angle_{CCH}	116.0(41)		0	115.9(16)		0
$\angle_{BVH_{cp}}$	123.6(18)		0.03	123.6(7)		0
$\angle_{CVH_{cp}}$	118.2(20)		0.01	118.0(7)		0
$\angle_{VCH_{cp}}$	118.3(12)		0.03	118.4(5)		0