

На правах рукописи



Латыпов Камил Фаридович

**Прогноз потенциалов ионизации и сродства к электрону на основе
интегральных спектроскопических дескрипторов для ряда азот- и
кислородсодержащих соединений**

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Казань – 2020

Работа выполнена на кафедре физической электроники и нанофизики федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный университет».

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Доломатов Михаил Юрьевич

Официальные оппоненты: **Волошин Александр Иосифович**, доктор химических наук, старший эксперт ООО «РН-БашНИПИнефть»

Кобраков Константин Иванович, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой органической химии Российского государственного университета им. А.Н. Косыгина

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки **Институт химии нефти** Сибирского отделения Российской академии наук (ИХН СО РАН)

Защита состоится 30 сентября 2020 года в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 022.004.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» по адресу: 420088, г. Казань, ул. Арбузова, 8, ИОФХ им. А.Е.Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, большой конференц-зал.


С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ИОФХ им. А.Е. Арбузова ФИЦ «Казанский научный центр Российской академии наук» и на сайте www.iorc.ru

Отзывы на автореферат (в 2-х экземплярах) просим направлять по адресу: 420088, г. Казань, ул. Арбузова, 8, ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, ученому секретарю диссертационного совета (e-mail: toropchina@iorc.ru)

Автореферат разослан «__» августа 2020 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

кандидат химических наук



Торопчина А.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Азот- и кислородсодержащие органические соединения представляют интерес для тонкого органического синтеза, химической технологии, фармакологии, создания и модификации новых полимерных композиционных материалов, разработки объектов наноэлектроники. Эти соединения входят в состав большинства природных и техногенных систем: нефтей, нефтяных и каменноугольных смол, биологически активных веществ. Обширная область применения таких соединений в химии и химической технологии требует информацию об их реакционной способности, в частности, о донорно-акцепторных свойствах. Так, прогноз величины энергии высшей занятой и низшей свободной молекулярной орбитали необходим для исследования реакционной способности этих веществ и осуществления направленного органического синтеза. Кроме того, эти величины характеризуют не только реакционную способность при образовании молекулярных комплексов донорно-акцепторного типа, но и перенос электронов в нанокластерах и твёрдых телах. Поэтому важным является прогноз первых вертикальных потенциалов ионизации (ПИ) и сродства к электрону (СЭ).

В ранее проведенных работах показана возможность применения различных дескрипторов для прогнозирования ПИ и СЭ. Согласно теории А.М. Бутлерова, свойства органических соединений зависят от их структуры. Эта идея отражается в методе «Quantitative Structure-Property Relationship» (QSPR), также известный как метод «структура-свойство». В методе QSPR в качестве параметров, характеризующих свойства, используются так называемые дескрипторы, от которых зависят физико-химические свойства (ФХС) веществ. В частности, в работах Цветковича Д., Виннера Х., Зефирова Н.С., Смоленского Е.А., Станкевича И.В, Варнека А.А., Баскина И.И., Маджидова Т.И., Урядова В.Г., Мукаевой Г.Р., Ярмухаметовой Г.У., Ковалевой Э.А. и др. показана возможность применения топологических и физико-химических дескрипторов для прогнозирования различных свойств соединений, в том числе ПИ и СЭ. В ранее проведённых работах были предложены интегральные спектроскопические дескрипторы (ИСД) – интегральные силы осциллятора (ИСО). Дескрипторный подход к исследованию ПИ и СЭ по оптическим спектрам, с одной стороны, позволяет прогнозировать эти величины одновременно, с другой стороны – даёт

приемлемую точность прогноза, т.к. может быть калиброван методами квантовой химии, используя теорему Купманса.

Недостатками предлагаемого ранее прогноза ПИ и СЭ по ИСО, являются исследования предельно узких классов этих соединений, в основном, авторы ограничиваются рядами ароматических углеводов. Систематический анализ кислород- и азотсодержащих соединений, с этих позиций, не проводился.

Исходя из вышеизложенного, необходимо разработать приемлемые для решения научных задач оптические методы прогноза ПИ и СЭ ряда азот- и кислородсодержащих соединений, которые позволят охватывать широкий класс соединений при удовлетворительной адекватности и воспроизводимости на основе ИСД с высокой дискриминирующей способностью.

Цели работы:

1) Экспериментальное и теоретическое обоснование использования интегральных спектроскопических параметров в качестве дескрипторов для прогноза ПИ и СЭ ряда азот- и кислородсодержащих органических соединений.

2) Разработка методов прогноза ПИ и СЭ по ИСД на основе одно- и двухпараметрических статистических моделей ряда азот- и кислородсодержащих органических соединений.

Задачи исследования:

1) Изучение и теоретическое обоснование закономерностей, связывающих дескриптор – интегральный автокорреляционный параметр широкого сигнала в УФ и видимом диапазонах оптического спектра поглощения для прогноза ПИ и СЭ в рядах молекул азот- и кислородсодержащих соединений.

2) Изучение связи ПИ и СЭ с дескриптором – интегральной силой осцилляторов широкого сигнала в УФ и видимом диапазонах оптического спектра поглощения для прогноза ПИ и СЭ в рядах молекул азот- и кислородсодержащих соединений.

3) Изучение и феноменологическое обоснование закономерностей, связывающих ИСД с ПИ и СЭ, исследование связей данных дескрипторов со структурой и электронным строением молекул азот- и кислородсодержащих соединений.

4) Разработка методики прогнозирования ПИ и СЭ по ИСД и её практическое применение к исследованию сложных азот- и кислородсодержащих веществ – нефтяных асфальтенов.

5) Разработка программного обеспечения и информационной системы для прогноза ПИ и СЭ органических соединений.

Научная новизна:

1) Впервые экспериментально и теоретически обосновано применение интегрального автокорреляционного параметра спектра как дескриптора для прогноза ПИ и СЭ в рядах кислород- и азотсодержащих соединений.

2) Предложена нелинейная двухпараметрическая регрессионная модель, использующая ИСО и общее количество электронов в молекуле для прогноза ПИ кислород- и азотсодержащих соединений: кетонов и альдегидов, спиртов и окси-соединений, пиридинов и акридинов, аминов, пиридазинов, фталазинов, замещённых антрахинонов.

Положения, выносимые на защиту:

1) Новый подход, основанный на зависимостях взаимосвязи интегральных спектроскопических дескрипторов (интегрального автокорреляционного параметра) для прогнозирования ПИ и СЭ в ряду кислород- и азотсодержащих органических соединений.

2) Обоснование валидности прогноза ПИ и СЭ на основе интегральных спектральных дескрипторов для одно- и двухпараметрических моделей широкого круга азот- и кислородсодержащих соединений, включая: кетонов и альдегидов, спиртов и окси-соединений, пиридинов и акридинов, аминов, пиридазинов, фталазинов, замещённых антрахинонов.

3) Аналитическая методика и информационная система программного обеспечения для прогнозирования ПИ и СЭ.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1) Установленные закономерности и развитые в работе расчётные и экспериментальные методики позволяют предсказать ПИ и СЭ молекул кислород- и азотсодержащих соединений по интегральным характеристикам спектра.

2) Обоснована валидность применения автокорреляционного параметра широкого сигнала спектра в качестве дескриптора для прогнозирования донорно-акцепторных характеристик молекул ряда кислород и азотсодержащих

соединений. Ошибка прогноза для ПИ не превышает $\pm[0,1..0,22]$ эВ, для СЭ $\pm[0,06..0,13]$ эВ. В частности, определены донорно-акцепторные свойства ряда сложных органических соединений – замещённых антрахинонов, использующихся в фармацевтике и наноэлектронике.

3) Разработано программное обеспечение и база данных (БД), включающие интегральные спектральные дескрипторы, а также расчётные методики, которые позволяют в лабораторных условиях по данным оптических спектров поглощения на стандартном оборудовании без проведения сложных экспериментов и квантовых расчётов определять ПИ и СЭ азот- и кислородсодержащих органических соединений.

4) Предложенные дескрипторы могут быть применены для прогнозирования средних ПИ и СЭ сложных молекулярных систем – нефтяных асфальтенов.

Внедрение результатов работ:

1) Разработанные методики прогноза донорно-акцепторных свойств – ПИ, СЭ внедрены на кафедре физической электроники и нанофизики ФГБОУ ВО «Башкирский государственный Университет» и использованы в учебнике для ВУЗов (Физико-химия наночастиц. — Москва : Издательство Юрайт. –2020.)

2) Разработанные лабораторные работы по прогнозированию физико-химических свойств электропроводящих материалов по электронным спектрам поглощения внедрены на кафедре физической электроники и нанофизики ФГБОУ ВО «Башкирский государственный Университет», используются при подготовке магистров и бакалавров по направлению «Радиофизика».

Апробация работы

Международные научные конференции: International Meetings on Molecular Electronics (Grenoble, France, 2012, 2014); International Conference «Nanophotonics and micro/nano optics International conference» (Paris, France, 2016); The 14th edition of Trends in Nanotechnology International Conference (TNT2013) (Seville, Spain, 2013); 13-th and 15-th V.A. Fock Meeting on Quantum and Computational Chemistry (Samara 2014); «Нефтегазопереработка и нефтехимия» (Уфа, 2011-2013).

Всероссийские научные конференции: мини-симпозиум «Бутлеровское наследие 17-18» (Казань, КНИТУ, 2018), «Актуальные проблемы нано- и микроэлектроники» (Уфа, БашГУ, 2015, 2016, 2018); «Наноэлектроника, нанопотоника и нелинейная физика» (Саратовский филиал ИРЭ им. В.В.

Котельникова РАН, 2016, 2018); 25 Всероссийских научных конференций студентов-физиков и молодых учёных (ВНКСФ-24, 2018г., ВНКСФ-26, 2020г.); «Современные вопросы науки XXI век» (Тамбов, 2011), «Актуальные проблемы науки» (Тамбов, 2011).

Межвузовские и кафедральные семинары: физико-технического института и кафедры физической электроники и нанофизики БашГУ, лаборатории физики электронных процессов и наноматериалов УГУЭС; межвузовском региональном семинаре – «Актуальные проблемы исследования сложных систем».

Значительная часть работы выполнена на кафедре физической электроники и нанофизики БашГУ по программе РФФИ (грант №17-42-020616-p_a), а также в рамках международного проекта БашГУ с Евразийским национальным университетом им. Л.Н. Гумилева, Республика Казахстан (проект №AP05132165)

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных выводов и четырёх приложений, изложена на 224 страницах машинописного текста, содержит 44 таблицы, 49 рисунков. Библиография содержит 330 наименований.

Публикации

Основные результаты работы, представленные в диссертации, изложены в 45 публикациях, из них 1 – в реферируемых научных журналах, включенных в базу SCOPUS, 15 – в реферируемых научных журналах, включенных в перечень, рекомендованный ВАК; 1 – монография; 5 – в публикациях, не входящих в перечень ВАК, включая международные журналы; 19 – в материалах докладов конференций, получено 2 патента РФ и 2 свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ и базы данных.

Личный вклад автора

Непосредственно автором проведена подготовка образцов, основная часть исследований спектров и анализ экспериментальных данных. Активное участие в постановке задач и планировании экспериментов, формулировке выводов, теоретических обоснованиях полученных закономерностей и написании статей. Автором разработаны алгоритмы и программы для компьютерной информационной системы «ФЕНИКС-ЛД», включающую БД спектров и программные средства для соответствующей обработки электронных спектров

органических соединений. Обсуждение результатов исследований, подготовка публикаций осуществлялись совместно с соавторами.

Достоверность результатов обосновывается методами математической статистики, развитием модели QSPR, исследованием спектров с применением неэмпирических методов квантовой химии и по специально разработанному алгоритму и программам. При этом отклонения значений ПИ и СЭ, определенных различными методами, находятся в пределах точности эксперимента. Для экспериментальных оптических исследований применено современное программное обеспечение, а также современная аппаратура и комплекс квантово-химических программ. Кроме того, использована информация с современных БД по электронным спектрам поглощения органических соединений и многокомпонентных веществ в УФ, видимой и ближней ИК-областях спектра. Все выводы подтверждены расчетами статистических показателей и проверены на соответствие статистическим критериям.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** сформулирована актуальность выбранной темы, основные цели, задачи, выдвигаемая гипотеза, методы и объекты исследования, научная новизна и практическая значимость диссертационной работы.

В **первой главе** проанализированы известные экспериментальные методы определения ПИ и СЭ, проанализированы особенности абсорбционных спектров и электронной структуры азот- и кислородсодержащих соединений. Приводится подробный обзор работ, посвященных изучению интегральных характеристик широких сигналов спектров органических соединений как дескрипторов и их связи с энергиями высшей занятой и низшей свободной молекулярных орбиталей (МО).

Во **второй главе** обоснован выбор объектов, совокупность экспериментальных и расчётных методов исследования. В качестве объектов изучены азот- и кислородсодержащие соединения рядов: акридинов и пиридинов, спиртов, кислот и окси-соединений, кетонов и альдегидов, а также замещённых антрахинонов (Рисунок 1) имеющих значение для фармакологии и наноэлектроники. Таким образом, всего исследовано около 160 различных

соединений. Выбор данных соединений обусловлен их доступностью, высокой химической стабильностью и изученностью сред, необходимых для регистрации

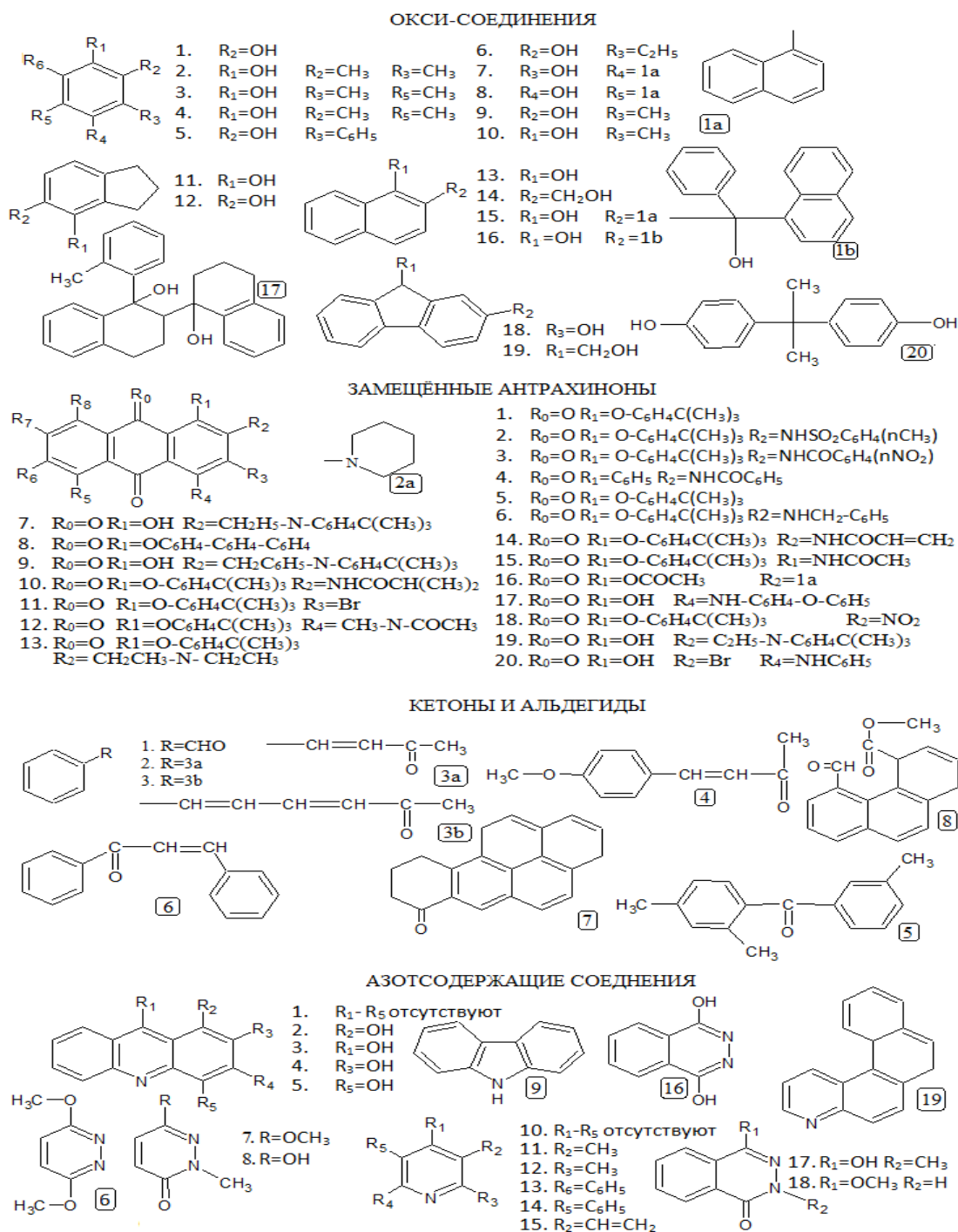


Рисунок 1 – Структурные формулы ряда представителей исследуемых соединений спектра в оптической области. В работе использованы БД по видимым и ультрафиолетовым спектрам оптического поглощения сибирского отделения РАН под редакцией академика А.Н. Коптюга, БД института химии нефти СО РАН под редакцией академика Г.Ф. Большакова, БД калифорнийской лаборатории BioRAD и канадской лаборатории ACD/Labs. Спектры отдельных кислород- и азотсодержащих соединений регистрировали в кварцевых кюветах 1см в

диапазоне 190-780нм в оптически прозрачных растворителях. Эксперименты выполняли на автоматическом электронном спектрофотометре СФ-2000 с шагом 1нм, с выводом результатов в БД ЭВМ через АЦП. Численное интегрирование широкого сигнала спектра методом трапеции проводили по всей области поглощения в интервале 190-780нм, без учёта белого шума в хвостах спектра. Рабочие концентрации растворов составляли $10^{-4}..10^{-2}$ г/л, т.к. более высокие концентрации приводят к нежелательной ассоциации молекул.

Описаны характеристики и обоснован выбор квантово-химических методов. Для достижения статистической достоверности и статистической однородности результатов калибровка ПИ и СЭ исследуемых молекул проводилась единым методом RHF 6-31G** самосогласованного поля с полной оптимизацией геометрии молекул с применением теоремы Купманса.

В **третьей главе** обосновано применение интегрального автокорреляционного параметра широкого сигнала спектра (ИАКП) и интегральной силы осцилляторов (ИСО) в качестве дескрипторов для определения ПИ и СЭ азот- и кислородсодержащих молекул.

Данные ИСД определяли по следующим зависимостям:

$$\theta = \int_n \int_{E_1}^{E_2} \lg \varepsilon(E) dE dn \quad (1)$$

где θ – ИСО, нм; ε – молярный коэффициент поглощения, $10^{-1} \text{ м}^2 \text{ моль}^{-1}$; E – энергия излучения, эВ; E_1, E_2 – границы спектра, эВ; n – число полос спектра.

Статистической компьютерной обработкой спектров оптического поглощения 85 соединений базовой выборки установлены интегральные закономерности, связывающие экспериментально определённые ИСО с расчётными ПИ и СЭ, которые имеют вид:

$$IP = \alpha_1 - \alpha_2 \theta \quad (2)$$

$$EA = \beta_1 + \beta_2 \theta \quad (3)$$

где $\alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \beta_2$ – эмпирические коэффициенты, зависящие от типа орбитали, постоянные для близких по химической природе соединений, их размерность: α_1, β_1 – эВ; α_2, β_2 – эВ·нм⁻¹, соответственно.

Таким образом, из выражений 2,3 следует что ПИ уменьшается при увеличении ИСО. И наоборот, СЭ в этом случае увеличивается. Графики соответствующих зависимостей ПИ, СЭ от ИСО для спиртов, кислот и окси-

соединений, а также кетонов и альдегидов приведены на Рисунках 2 и 3. Для ряда исследуемых соединений $R^2 \in [0,80..0,99]$; средняя абсолютная ошибка $\Delta \in$

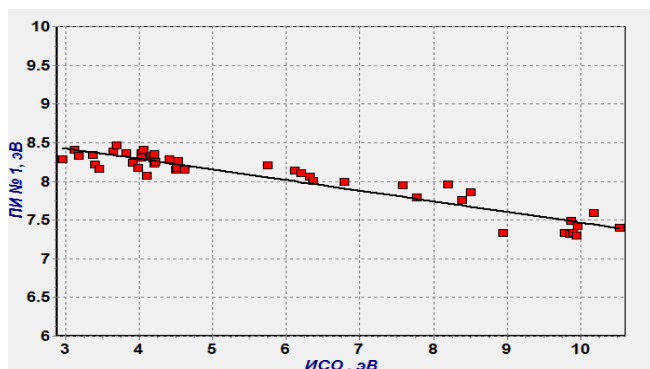


Рисунок. 2 – Взаимосвязь ПИ от ИСО для ряда спиртов и других окси-соединений [0,03..0,29] эВ.

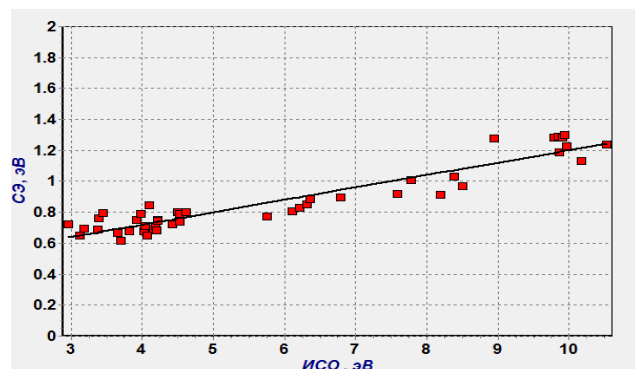


Рисунок 3 – Взаимосвязь СЭ от ИСО для ряда спиртов и других окси-соединений

В качестве ИСД впервые предложено использовать также ИАКП. Выбор этого параметра обоснован тем, что он отражает взаимодействие электронных состояний при формировании широкого сигнала спектра. Из теории сигналов известно соотношение для автокорреляционной функции (A_C):

$$A_C = \int_{-\infty}^{+\infty} S(\omega) \cdot S(\omega + \Delta\omega) d\omega, \quad (4)$$

где $S(\omega)$, $S(\omega + \Delta\omega)$ – частотные функции распределения интенсивностей поглощения излучения в видимом и УФ спектре на частотах ω и $\omega + \Delta\omega$, соответственно.

Как известно, корреляционная функция связана с резонансными частотами согласно теореме Виннера-Хинчина, которая отражает вклад отдельных резонансных частот в интегральную интенсивность спектра:

$$A_C = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega} dF(\omega), \quad (5)$$

Формула (5) устанавливает непосредственную связь между энергетическим спектром резонансных электронных состояний $F(\omega)$ и A_C .

Рассматривая логарифмический вид функций распределения интенсивностей поглощения в энергетической шкале и интегрируя в границах спектра $E_1...E_2$ получим обобщённый интегральный параметр от A_C (4).

Предлагаемый дескриптор ИАКП, представляет из себя определенный интеграл в виде произведения основной и запаздывающей логарифмических функций $\lg\varepsilon(E)$ и $\lg\varepsilon(E+\Delta E)$ рассматривается как мера взаимодействия

электронных состояний при определенных частотах перехода электронов из основного возбуждённого энергетического состояния:

$$I_A = \int_{E_1}^{E_2} \lg \varepsilon(E) \cdot \lg \varepsilon(E + \Delta E) dE \quad (6)$$

Статистической обработкой данных по регистрации оптических спектров и квантово-химических расчётов установлен эффект взаимосвязи ПИ, СЭ с ИАКП. Закономерности, подтверждённые статистической обработкой данных имеют вид:

$$IP = \zeta_1 - \zeta_2 I_A \quad (7)$$

$$EA = \chi_1 + \chi_2 I_A \quad (8)$$

где $\chi_{1,2}$ и $\zeta_{1,2}$ – эмпирические коэффициенты, постоянные для близких по химической природе соединений. Размерности ζ_1, χ_1 – эВ, ζ_2, χ_2 – безр. величина.

Таким образом, из выражений 7,8 следует что ПИ уменьшается при увеличении ИАКП, и наоборот – СЭ в таком случае увеличивается.

В таблицах 1,2 приведены данные, подтверждающие зависимости (7), (8) для различных молекулярных систем, соответственно.

Таблица 1 – Эмпирические коэффициенты зависимости ПИ от ИАКП и статистические параметры валидности для молекулярных систем

№	Молекулярная система	$IP = \zeta_1 - \zeta_2 I_A$		Коэфф. корреляции, R	Средние отклонения		Критерий Фишера	
		ζ_1 , эВ	$\zeta_2 \cdot 10^{-2}$, безр.		абсолютное, эВ	стандартное, эВ	F-критерий	Табличное значение
1	Спирты и окси-соединения	8,64	2,91	0,95	0,10	0,07	408,01	4,03
2	Кетоны и альдегиды	9,92	4,46	0,92	0,17	0,23	94,05	4,45
3	Пиридины и акридины	12,13	9,33	0,94	0,22	0,28	99,34	4,49

Таблица 2 – Эмпирические коэффициенты зависимости СЭ от ИАКП и статистические параметры валидности для молекулярных систем

№	Молекулярная система	$EA = \chi_1 + \chi_2 I_A$		Коэфф. корреляции, R	Средние отклонения		Критерий Фишера	
		χ_1 , эВ	$\chi_2 \cdot 10^{-2}$, безр.		абсолютное, эВ	квадратичное, эВ	F-критерий	Табличное значение
1	Спирты и окси-соединения	0,51	1,70	0,95	0,06	0,20	408,01	4,03
2	Кетоны и альдегиды	-0,23	2,61	0,92	0,10	0,28	94,05	4,45
3	Пиридины и акридины	-0,55	5,66	0,94	0,13	0,47	99,34	4,49

ИСД, в качестве которых были использованы ИСО и ИАКП были опробованы для различных классов молекул. Были отобраны различные кислород- и азотсодержащие соединения. Результаты сопоставления прогноза и расчёта ПИ, СЭ по ИСД приведены соответственно, в Таблицах 3 и 4.

Как следует из приведенных данных, для ПИ средняя абсолютная ошибка находится в интервале от 0,1 до 0,22 эВ, коэффициент детерминации от 0,92 до

0,95. Соответствующие данные для СЭ: средняя абсолютная ошибка в интервале от 0,06 до 0,13 эВ, коэффициент детерминации от 0,92 до 0,95.

Таблица 3 – Сопоставление прогноза и расчёта ПИ и СЭ по ИСО

	n-фенилфенол	1-нафтол	1-фенантрол	4-фенилализол	2-нафтилметилкетон	1-Оксиакридин	2-Оксиакридин	4-Оксиакридин	1-Метокси-4-хлорфталазин	1.4-Диоксифталазин
ИСО, эВ	7,24	7,39	8,57	6,80	8,43	9,31	8,79	9,10	5,08	5,92
ПИ (RHF 6-31G**), эВ	7,94	7,84	7,81	7,91	8,36	9,29	9,29	9,18	10,01	9,96
ПИ (по ИСО), эВ	7,84	7,82	7,66	7,90	8,51	0,02	9,25	9,17	10,16	9,95
Абс. погр. ПИ, эВ	0,10	0,02	0,15	0,01	0,15	0,16	0,04	0,01	0,15	0,01
Отн. погр. ПИ., %	1,26	0,26	1,92	0,13	1,79	9,31	0,42	0,07	1,52	0,10
СЭ (RHF 6-31G**), эВ	0,92	0,98	1,00	0,94	0,68	1,15	1,16	1,24	0,66	0,69
СЭ (по ИСО), эВ	0,98	0,99	1,08	0,94	0,59	1,16	1,19	1,24	0,57	0,71
Абс. погр СЭ., эВ	0,06	0,01	0,08	0,00	0,09	0,01	0,03	0,01	0,09	0,02
Отн. погр. СЭ, %	6,52	1,02	8,00	0,00	13,24	0,86	2,22	0,07	13,36	3,21

Таблица 4 – Сопоставление прогноза и расчёта ПИ и СЭ по ИАКП

	n-фенилфенол	1-нафтол	1-фенантрол	4-фенилализол	2-нафтилметилкетон	1-Оксиакридин	2-Оксиакридин	4-Оксиакридин	1-Метокси-4-хлорфталазин	1.4-Диоксифталазин
ИАКП, эВ	27,53	27,42	33,63	26,21	31,92	8,59	8,78	9,09	8,59	8,78
ПИ (RHF 6-31G**), эВ	7,94	7,84	7,81	7,91	8,36	9,31	9,29	9,18	9,31	9,29
ПИ (по ИСО), эВ	7,83	7,84	7,66	7,87	8,47	9,43	9,3	9,25	9,43	9,3
Абс. погр. ПИ, эВ	0,11	0	0,15	0,04	0,11	0,12	0,01	0,07	0,12	0,01
Отн. погр. ПИ., %	1,39	0	1,92	0,51	1,32	1,34	0,09	0,72	1,34	0,09
СЭ (RHF 6-31G**), эВ	0,92	0,98	1	0,94	0,68	1,15	1,16	1,24	1,15	1,16
СЭ (по ИСО), эВ	0,99	0,98	1,09	0,96	0,61	1,06	1,16	1,19	1,06	1,16
Абс. погр СЭ., эВ	0,07	0	0,09	0,02	0,07	0,09	0,01	0,05	0,09	0,01
Отн. погр. СЭ, %	7,61	0	9	2,13	10,29	7,56	0,68	4,05	7,56	0,68

Для выяснения связи ИСО с реакционной способностью молекул исследованы соединения, принадлежащие к рядам замещенных: фенолов, пиридинов, акридинов, антрахинонов. Поскольку ИСО является мерой электронно-донорной способности органических соединений, была изучена связь ИСО с положительным(+I) и отрицательным(-I) индуктивным эффектом. Как известно, заместители с -I эффектом обладают акцепторной способностью и смещают к себе плотность зарядов электронного облака.

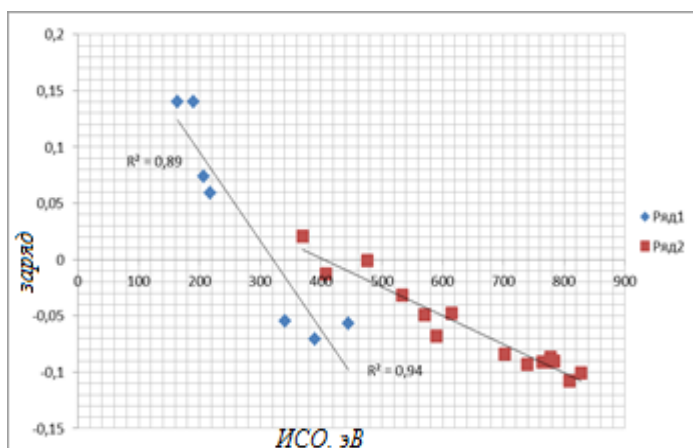


Рисунок 4 – Взаимосвязь заряда на атоме С бензольного кольца напротив радикала и изменения ИСО для рядов: фенолов (ряд1) антрахинонов (ряд2)

В исследуемых рядах рассмотрены следующие электронно-донорные заместители: F-; Cl-; Br-; -OH; -OR; -NH₂; CH₂=CH-; C₆H₅ и электронно-акцепторные заместители: -COOH; -CHO; -COOR; -CN; -NO₂. Кроме того, рассмотрены электронно-донорные заместители, обладающие +I эффектом: -CH₃, -C₂H₅, а также заместителям в состоянии sp² гибридизации: -CH=CH₂, -C₆H₅, -

C₈H₉. В качестве характеристики проявления индуктивного эффекта в данных рядах в работе рассчитан заряд q на атоме углерода, примыкающего к заместителю в бензольном кольце. Таким образом, ИСО может служить характеристикой положительного и отрицательного индуктивного эффекта (Рисунок 4).

В работе дано теоретическое и статистическое обоснование валидности регрессионных зависимостей на основе теоремы о среднем значении физической величины, а также равновесной термодинамики и электродинамики. Согласно теореме Томаса-Райха-Куна, сила осциллятора отдельной полосы спектра пропорциональна числу электронов молекулярной системы. Следовательно, ИСО характеризует влияние полного числа электронов в электронной системе на энергетический спектр молекулы, и, следовательно, связана с ПИ и СЭ. Таким образом, ИСО характеризует влияние всех электронов на ПИ и СЭ. Статистическая гипотеза корреляционной взаимосвязи квантовых электронных состояний была проверена на элементах периодической системы Менделеева, а

также на молекулярных системах. Взаимодействие множества электронных состояний подтверждает зависимость второго ПИ от первого ПИ для элементов таблицы Менделеева. Кроме того, установлена зависимость энергии нижележащих МО от энергии ВЗМО установлена в гомологических рядах кетонов и альдегидов.

Из квантовой теории следует, что электромагнитное взаимодействие оказывает существенное влияние на энергии МО, следовательно, на ПИ. Поэтому предложим полуэмпирическую феноменологическую модель, косвенно учитывающую это взаимодействие. Пусть E – функционал от энергии МО, зависящий от двух параметров: ИСО и суммы всех электронов в молекуле. Рассмотрим возмущение функционала E в окрестностях точки (θ_0, N_0) в виде разложения в ряд Тейлора по степеням $(\theta - \theta_0)$ и $(N - N_0)$ по двум указанным параметрам:

$$\Delta E = E(\theta, N) = a_0 + a_1(\theta - \theta_0) + a_2(N - N_0) + a_3(N - N_0)^2 + a_4(\theta - \theta_0)^2 + a_5(\theta - \theta_0)(N - N_0) + a_6(N - N_0)^3 + a_7(\theta - \theta_0)^3 + a_8(\theta - \theta_0)(N - N_0)^2 + a_9(\theta - \theta_0)^2(N - N_0) \dots \quad (9)$$

где коэффициенты a_i индивидуальные для каждого класса соединений.

Полагая $\theta_0 = 0$ и $N_0 = 0$, а также что энергия ВЗМО соответствует вертикальным ПИ, т.е. $\Delta E = IP$, перепишем формулу (9) в виде

$$IP = a_0 + a_1\theta + a_2N + a_3N^2 + a_4\theta^2 + a_5\theta N + a_6N^3 + a_7\theta^3 + a_8\theta N^2 + a_9\theta^2 N + \dots \quad (10)$$

На модели (10) установлены закономерности, позволяющие оценить ПИ (энергии ВЗМО) по спектрам поглощения и молекулярным формулам соединений. На Рисунке 7 приведено трёхмерное изображение модели (10), для рядов: кетонов и альдегидов; замещённых антрахинонов.

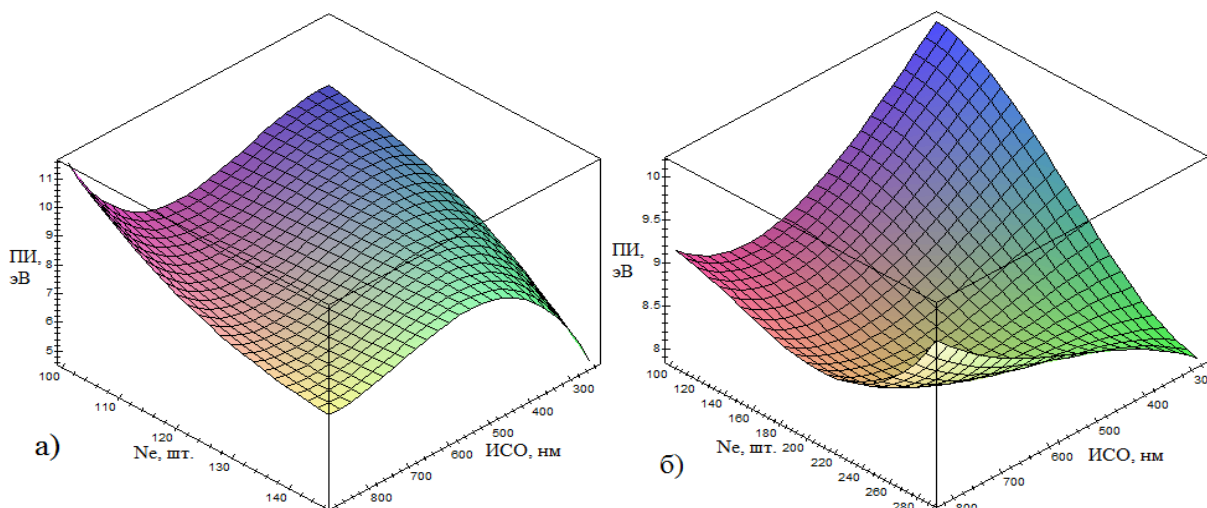


Рисунок 7 – Трёхмерное изображение модели (10), для рядов: а) кетонов и альдегидов; б) замещённых антрахинонов

Проводимые оценки ПИ обладают достаточной для практических приложений точностью определения ± 0.1 эВ. Значения рассчитанной относительной ошибки тестовой выборки для класса спиртов, органических кислот и окси-соединений находится в интервале от 0.85..1.91%; кетонов и альдегидов: 0.90..8.11%; азотсодержащих соединений: 1.53..8.25%; замещённых антрахинонов: 2.73..8.71%. Адекватность модели подтверждают высокие значения коэффициентов детерминации R^2 . Так, в базовой выборке, для класса спиртов, органических кислот и окси-соединений $R^2=0.97$; для кетонов и альдегидов $R^2=0.99$; для пиридинов, акридинов, аминов, фталазинов, пиридазинов $R^2=0.96$; для замещённых антрахинонов $R^2=0.93$. Отдельные результаты применения (10) приведены в Таблице 5.

Таблица 5 – Базовая выборка для отдельных кислород- и азотсодержащих соединений

№	Название соединения	ПИ, эВ	ИСО, нм	N	ПИ по модели, эВ	ΔПИ, эВ	δ, %
Спирты, органические кислоты и окси-соединения							
1	Фенол	8.47	184.60	50	8.45	0.02	0.24
2	3,5-Ксиленол	8.34	206.60	66	8.31	0.03	0.36
3	3-Метил-5-этилфенол	8.34	174.50	74	8.30	0.04	0.48
Кетоны и альдегиды							
4	2,3',4-Триметилбензофенон	8.78	478.20	120	8.72	0.06	0.68
5	1-(4-Ацетоксифенил)-2-ацетилэтилен	8.42	519.80	108	8.41	0.01	0.12
3	6-Бензо[b]пиренкарбальдегид	7.58	883.50	146	7.59	0.01	0.13
Азотсодержащие							
1	1-Метил-3-метокси-6-пиридазон	9.80	321.00	74	10.01	0.04	0.44
2	1-метил-3-окси-6-пиридазон	9.86	338.50	66	10.02	0.02	0.22
3	3-Метилпиридин	10.78	234.20	50	10.75	0.07	0.77
Замещенные антрахиноны, содержащие азот и кислород							
1	3-ацетиламино-1-ацетоксиантрахинон	9.2	415	168	9.18	0.03	0.33
2	1-ацетокси-4-метилантрахинон	9.75	327	146	9.76	0.03	0.31
3	2-диметиламино-1-оксиантрахинон	8.8	767	140	8.84	0.04	0.45

* ΔПИ – средняя абсолютная ошибка ПИ в эВ, δ – средняя относительная ошибка

В четвёртой главе описывается разработанная в среде Delphi XE и запатентованная информационная система «ФЕНИКС-ЛД» (Рисунок 8) с целью прогнозирования ПИ и СЭ, включающая БД спектров и программное обеспечение, которое автоматически сканирует и интегрирует спектры, рассчитывает интегральные спектроскопические дескрипторы, осуществляет

импорт данных по электронным состояниям молекул из соответствующих квантово-химических программ: Gaussian, Природа. Программа содержит блоки обработки графической и цифровой информации, блоки расчёта ИСД в оптической области спектра. Имеется блок статистического анализа данных, который позволяет выявлять корреляционные взаимосвязи ИСД с ПИ, СЭ.



Рисунок 8 – Блок-схема работы программы «ФЕНИКС-ЛД»

В пятой главе рассмотрены практические приложения ИСД для прогнозирования ПИ и СЭ различных азот- и кислородсодержащих соединений, в том числе нефтяных асфальтенов.

Разработана экспериментальная методика прогноза ПИ и СЭ по дескрипторам, в качестве которых используются ИСО и ИАКП. Сущность которой заключается в регистрации спектров и определения зависимостей вида (2)-(3) или (9)-(10) с использованием найденных коэффициентов для соответствующих классов (Таблицы 1,2)

В Таблицах 3-4 приведены примеры сопоставления ПИ и СЭ, определённых по ИАКП и ИСО и по данным квантово-химического расчёта.

Как отмечалось ранее, преимуществом ИСД является их применимость к веществам с отсутствием исчерпывающей информации о структуре. Это обусловлено тем, что в отличие от топологических и квантово-химических дескрипторов, ИСД является феноменологической физико-химической

характеристикой и не требуют информацию об узких полосах поглощения и детальной структуре соединения. Поэтому ИСД целесообразно применять для исследования донорно-акцепторных характеристик нефтяных асфальтенов, структура которых трудно идентифицируема аналитическими методами.

В качестве объектов изучены асфальтены месторождений малосернистых нефтей Киенгоп, Даниловское, Омбинское и Малый Балык. Выделение асфальтенов проводилось по элюэнтной методике путем растворения образца в толуоле с последующим осаждением н-гептаном и отмывке осадка в аппарате Сокслета. Среднечисловая молярная масса, необходимая для расчёта молярных коэффициентов поглощения асфальтенов определялась криоскопией в нафталине. Элементный состав асфальтенов определялся на рентгенофлуоресцентом анализаторе «Спектроскан Макс G». По зависимостям ПИ, СЭ от ИСО асфальтенов, прокалиброванных для азотсодержащих соединений, определены средние значения ПИ и СЭ нефтяных асфальтенов (Таблица 6). Результаты соответствуют данным по квантово-химическим расчётам гипотетических структур асфальтенов, построенных по аналитическим данным, а также экспериментам по определению энергии активации электропроводности.

Таблица 6 – Результаты эксперимента по прогнозированию ПИ и СЭ нефтяных асфальтенов

Асфальтены	Криоскопическая молекулярная масса, г/моль	Величина дескриптора ИСО, нм	ПИ (по ИСО), эВ	СЭ (по ИСО), эВ
месторождения Киенгоп	731	1544,33	7,09	1,42
месторождения Даниловское	546	1493,80	7,20	1,36
месторождения Малый Балык	584	1579,10	7,02	1,47
асфальтены остатка термокрекинга ЗСН	1084	1841,25	6,49	1,78
асфальтены ЗСН	710	1885,15	6,40	1,83
асфальтены гудрона ЗСН	670	1989,45	6,18	1,96

Проведена оценка средних параметров электронной структуры нанокластеров асфальтенов: ПИ, СЭ и энергии активации проводимости молекулярных фрагментов нанокластеров асфальтенов гудрона западно-сибирской нефти. Гипотетические фрагменты асфальтенов были построены по данным химического анализа и спектроскопии в УФ, видимой и ИК областях.

Расчёты энергии активации проводимости с учётом экситонных поправок показывают значение 0,92–1,96 эВ, что хорошо согласуется с данными измерения электропроводности и квантово-химическими расчётами.

Приведенные в Таблице 6 результаты хорошо согласуются с данными квантово-химического расчёта модельных фрагментов асфальтенов, для которых расчётные значения ПИ и СЭ составляют 6,07 эВ и 1,22 эВ, соответственно.

С использованием ПИ и СЭ, полученных по ИСО проведено исследование нанокластеров, содержащих от 2 до 5 молекулярных фрагментов асфальтенов. Дана оценка энергии активации проводимости, которая в целом совпадает с экспериментальными данными других авторов.

Доказательством того, что ИСД является характеристикой ФХС молекул являются обнаруженные нами и другими исследователями зависимости, связывающие ФХС и характеристики спектров молекулярного графа углеводородов. Так, для нафтенов обнаружена зависимость кажущейся энергии активации вязкого течения от интегральных характеристик хюккелевского спектра молекулярных графов, что позволяет прогнозировать вязкость по этому параметру.

Основные результаты и выводы диссертации:

1) Впервые предложено использовать интегральный автокорреляционный параметр, определённый по широкому сигналу электронного абсорбционного спектра в качестве дескриптора для прогнозирования донорно-акцепторных свойств (ПИ и СЭ) в рядах органических окси-соединений, карбоновых кислот, кетонов и альдегидов, а также азотсодержащих соединений: пиридинов, пиридазонов, акридинов, хинолинов и замещённых производных антрахинона. Обоснована валидность использования данного дескриптора. Ошибка прогноза для ПИ не превышает $\pm[0,1..0,22]$ эВ, для СЭ $\pm[0,06..0,13]$ эВ.

2) Экспериментально установлена связь интегральной силы осцилляторов широкополосного сигнала спектров поглощения в УФ и видимом диапазонах, а также общего числа электронов с ПИ и СЭ, которая передается двупараметрическими нелинейными моделями для различных классов кислород- и азотсодержащих соединений; для кетонов и альдегидов, фенолов, спиртов и окси-соединений, пиридинов и акридинов, аминов, пиридазинов и фталазинов получены линейные модели без учёта числа электронов. Результаты исследований могут быть применимы для прогнозирования донорно-акцепторных свойств химических соединений; в органической химии и фотохимии – для

прогнозирования электро-донорных свойств органических соединений; в фотонике разработанные способы могут быть использованы для оценки ширины запрещённой зоны.

3) Дано феноменологическое и статистическое обоснование валидности регрессионных моделей на основе теоремы о среднем значении физической величины, а также равновесной термодинамики и электродинамики. В рядах замещённых фенолов, акридинов и антрахинонов установлены связи ИСО с индуктивным положительным и отрицательным эффектами, которые выражаются в изменении заряда атома углерода в бензольном кольце при соответствующем заместителе. Эта связь подтверждена статистически, $R^2 \in [0.90..0.95]$. В соответствии с представлением о структуре органических соединений, ПИ уменьшается с увеличением ИСО (или ИАКП). С увеличением величины этих дескрипторов увеличивается СЭ.

4) Впервые предложена методика прогнозирования ПИ и СЭ кислород- и азотсодержащих соединений по интегральному автокорреляционному параметру (патент РФ №2649243). Применение методики статистически обосновано на тестовых выборках органических соединений. Так в ряду окси-соединений и кислот для ПИ и СЭ $R=0,95$, в ряду кетонов и альдегидов $R=0,92$, в ряду азотсодержащих соединений $R=0,94$. На основе данной методики установлены средние ПИ и СЭ молекул нефтяных асфальтенов месторождений Киенгоп, Даниловское, Омбинское и Малый Балык, а также асфальтенов остатка термокрекинга западно-сибирской товарной нефти, которые составляют соответственно 6.18..7.09 эВ и 1.36..1.96 эВ. Полученные экспериментальные результаты подтверждаются квантово-химическими расчётами модельных фрагментов.

5) Разработана информационная система «ФЕНИКС-ЛД» (авт. св-во №2012613372) для расчёта интегральных спектроскопических дескрипторов и прогноза ПИ, СЭ молекул по оптическим спектрам в УФ и видимом диапазоне. Система включает базу данных, программное обеспечение для исследования феноменологических и интегральных характеристик спектра органических соединений и многокомпонентных сред, которая внедрена и рекомендуется к использованию в научно-исследовательских лабораториях.

Основные публикации автора по теме диссертации

Публикации автора по теме диссертации, входящие в базу SCOPUS:

1. Доломатов М.Ю., Шуткова С.А., Бахтизин Р.З., Латыпов К.Ф., Доломатова М.М., Гильманшина К.А., Бадретдинов Б.Р. Структура молекул асфальтенов и нанокластеров на их основе // Нефтехимия. - 2020. -т.60, №1, в.1. -с.1-7

Публикации автора по теме диссертации, входящие в перечень ВАК РФ:

2. Латыпов, К.Ф. Определение потенциала ионизации гетероциклических молекул по оптическим спектрам поглощения электромагнитного излучения в видимой и УФ области /К.Ф. Латыпов, М.Ю. Доломатов //Фотоника. – 2017. – №4. –С.78-82.
3. Латыпов К.Ф., Доломатов М.Ю., Бахтизин Р.З. Определение сродства к электрону гетероциклических молекулярных полупроводников по автокорреляционным параметрам спектров оптического поглощения // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика» 2018, том 10, № 1, С. 72–75
4. Доломатов, М.Ю. Применение методов статистической радиофизики для оценки потенциалов ионизации и сродства к электрону молекул по спектрам поглощения электромагнитного излучения в петагерцевой области /Долломатов М.Ю., Латыпов К.Ф. //Электромагнитные волны и электронные системы. – 2017. – Т. 22. – №2. – С.54-60.
5. Долломатов, М.Ю. Влияние низших энергетических уровней на первые адиабатические потенциалы ионизации молекул азотосодержащих соединений /Долломатов М.Ю., Латыпов К.Ф.//Известия Высших Учебных заведений Поволжский регион. Физико-математические науки. – 2011. – №3(19). – С.69-76.
6. Латыпов, К.Ф. Способ определения первых адиабатических потенциалов ионизации молекул азотосодержащих соединений по электронным спектрам поглощения /Латыпов К.Ф., Долломатов М.Ю. //Наукоёмкие технологии.– 2012.– Т.13. – №5. – С.48-52.
7. Латыпов,К.Ф.Статистическаякорреляционнаявзаимосвязьэнергийэлектронныхсостоянийватомныхсистемах/ЛатыповК.Ф., Долломатов М.Ю.//Вестник Башкирского Государственного Университета, серия физика. – 2014. – Т.19. – №1. – С.19-23.
8. Латыпов, К.Ф. Оценка сродства к электрону молекулярных кислородсодержащих органических полупроводников по интегральным характеристикам поглощения УФ и видимого излучения /Латыпов К.Ф., Долломатов М.Ю. // Электротехнические и информационные комплексы и системы, раздел наноэлектроника и квантовые информационные системы.– 2013.– Т.9. – №1. – С. 107-111.

9. Долломатов, М.Ю. Нарушение квантового принципа ортогональности в атомных системах /Долломатов М.Ю., Латыпов К.Ф.// Электротехнические и информационные комплексы и системы, раздел наноэлектроника и квантовые информационные системы.– 2013.– Т.9.–№4. – С. 153-161.
10. Латыпов, К.Ф., Долломатов, М.Ю. Полуэмпирическая оценка энергии потенциалов ионизации металлов по интегральным коэффициентам отражения электромагнитного излучения // Электротехнические и информационные комплексы и системы, раздел наноэлектроника и квантовые информационные системы, Т.12, №2, 2016. С. 90-95
11. Латыпов, К.Ф., Долломатов, М.Ю. Определение первых адиабатических потенциалов ионизации молекул кислород- и азотсодержащих веществ по интегральным характеристикам электронных спектров // Башкирский химический журнал, 2012, Т.19, №1. с.144-148
12. Латыпов, К.Ф., Долломатов, М.Ю. Взаимосвязь первых потенциалов ионизации и интегральных сил осцилляторов электронных спектров для азотсодержащих природных соединений // Башкирский химический журнал, 2011, Т.18, №3,. с.143-146.
13. Долломатов, М.Ю. Интегральные характеристики оптических спектров, как новый класс дескрипторов для сложных молекулярных систем / М. Ю. Долломатов, Э. А. Ковалева, К. Ф. Латыпов, М. М. Долломатова, Г. У. Ярмухаметова, Н. Х. Паймурзина //Бутлеровские сообщения. – 2019. -№1. – С.1-13.
14. Долломатов М.Ю., Латыпов К.Ф., Бахтизин Р.З. Оценка донорно-акцепторных свойств кислородсодержащих соединений и ширины запрещённой зоны в нанокластерах антрахинона по интегральным характеристикам сигналов оптических спектров поглощения //Бутлеровские сообщения. – 2018. №4. – С.26-33.
15. Долломатов М.Ю., Латыпов К.Ф., Ковалева Э.А. Прогнозирование вертикальных потенциалов ионизации органических соединений по интегральным характеристикам оптических спектров и числу протонов в молекулах // Бутлеровские сообщения 2019, №6, с.62-72.
16. Латыпов К.Ф., Долломатов М.Ю. Оценка ширины запрещённой зоны фотопроводимости органических полупроводников // Фотоника. –2020. –т.14, №2, сс. 50-58

Патенты и свидетельства о регистрации:

17. Латыпов, К.Ф., Долломатов, М.Ю. Компьютерная программа «Феникс-ЛД». Свидетельство о регистрации программы №2012613372, внесено в гос. реестр 10.04.2012.

18. Долوماتов М.Ю., Казаков М.А., Журавлева Н.А., Латыпов К.Ф. и др. База данных видимых и ультрафиолетовых спектров для многокомпонентных систем с хаосом химического состава. Свидетельство о регистрации базы данных №RU 2017620916, внесено в гос. реестр 15.08.2017.
19. Латыпов К.Ф., Долوماتов М.Ю. Способ определения потенциала ионизации и сродства к электрону органических молекул кислород- и азотсодержащих соединений. Патент №2649243, зарегистрирован 30.03.2018
20. Латыпов К.Ф., Долوماتов М.Ю. Способ определения ширины запрещённой зоны органических полупроводников на основе гетероатомных соединений. Патент №2668631 от 02.10.2018

Монография

21. Долوماتов М.Ю., Ковалева Э.А., Латыпов К.Ф. Электронная феноменологическая спектроскопия и её применение в исследовании сложных веществ в технологии, химии, нанофизике и медицине под научной редакцией д.х.н., проф. Доломатова М.Ю. Часть 1 Электронная феноменологическая спектроскопия в исследовании свойств и структуры молекул и наночастиц [монография] –Уфа: РИЦ БашГУ, 2019. –324с., ISBN

Публикации в других изданиях:

22. Kovaleva E., Dolomatov M., Latypov K., Koledin O., Paymurzina N. Possibility of Predicting Activation Energy for Viscous Flow in Five-Membered Naphthenes by Means of Structural Descriptors // American Journal of Physical Chemistry 2019, v. 8(1), pp.26-31 doi: 10.11648/j.ajpc.20190801.14
23. Dolomatov M.Yu., Bakhtizin R.Z., Shutkova S.A., Latypov K.F., Ishniyazov Z.Z., Paymurzina N.H., Petrov A.M. Structure and electrophysical properties of materials based on nanoparticles of oil asphaltenes // Eurasian Journal of Physics and Functional Materials 2017, v.1(2), p.74-80
24. Dolomatov M.Y., Shulyakovskaya D.O., Mukaeva G.R., Jarmuhametova G.U., Latypov K.F. Simple Characteristics Estimation Methods of Material and Molecule Electronic Structure /. //Journal of Materials Science and Engineering. – 2012.– В 2(4).– P.261-268.
25. Dolomatov, M.Yu. Specific Quantum Effects in Atomic and Molecular Systems / Dolomatov M.Yu., Paymurzina N.Kh., Latypov K.F., Kovaleva E.A.// Journal of Materials Science and Engineering. –2012. – A3(11). – P.770-774.
26. Dolomatov, M. Yu., Latypov, K.F. Influence of lower energy levels on the first ionization potentials of molecules on the example of oxygen-containing compounds // Applied Physics Research, Vol.4, Canada, Toronto: Canadian Center of Science and Education, 2012. P.152-158.