

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**Самаркандский государственный университет
имени Алишера Навои**

На правах рукописи

УДК 535.33: 539.1

ХУДОЙБЕРДИЕВ БЕКЗОД ГАЙБУЛЛАЕВИЧ

**РАМАНОВСКИЕ СПЕКТРЫ И РАСЧЕТЫ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ АГРЕГАТОВ В СИСТЕМАХ С ИНТЕНСИВНЫМ
МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ**

01.04.05 – Оптика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Самарканд – 2012

Работа выполнена в Самаркандском государственном университете им. А.Навои

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор **Жумабаев А.**

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор **Отажанов Ш.О.**

доктор физико-математических наук,
Рахматуллаев И.О.

Ведущая организация: Киевский Национальный университет им.
Т.Шевченко

Защита состоится «___» _____ 20__ г. в ____ часов на заседании
Объединенного специализированного Совета ДК 015.90.01 при Отделе
теплофизики Академии наук Республики Узбекистан и Самаркандском
Государственном университете им. Алишера Навои по адресу: 140104,
Самарканд, Университетский бульвар, 15.

Тел.: (+99871) 276-49-07
e-mail: nnizamov@samdu.uz

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Отдела теплофизики
Академии наук Республики Узбекистан и в фундаментальной библиотеке
Самаркандского Государственного университета имени А.Навои.

Автореферат разослан «___» _____ 20__ г.

**Ученый секретарь
Специализированного Совета**

д.ф.-м.н. КОХХАРОВ А.М.

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИИ

Актуальность работы. Среди различных видов межмолекулярного взаимодействия особое место занимает межмолекулярная водородная связь. Это взаимодействие молекул играет большую роль в жизнедеятельности живых организмов. Такого рода исследования имеют и большое практическое значение, т. к. эффективное использование сжатых газов и жидкостей (углеводороды, вода, жидкие смеси) в производстве зависит от того, насколько полно мы знаем структуру и свойства таких сред. Ярче всего межмолекулярное взаимодействие и, в частности, межмолекулярная водородная связь проявляются в колебательных спектрах молекул. Выбор темы диссертационной работы связан со значимостью такого рода исследований для решения фундаментальных вопросов спектроскопии конденсированных сред, молекулярной физики, в частности, вопросов, связанных со структурой и строением сжатых газов и жидкостей. В диссертационной работе поставлена задача получения дополнительной информации о межмолекулярных взаимодействиях с использованием Рамановских спектров (спектроскопии комбинационного рассеяния (КР)), причем особый акцент делается на изучение межмолекулярной водородной связи, а именно на особенностях проявления этого взаимодействия в спектрах КР.

Спектроскопическое проявление образования межмолекулярной водородной связи еще далеко не решенная проблема. Исследования в диссертационной работе проведены на примере ряда азотсодержащих молекул и их растворов. Спектроскопия КР и неэмпирические расчеты служат для разрешения неясностей, которые имеются в объяснении механизмов агрегации молекул.

Степень изученности проблемы. Спектроскопическое проявление образования межмолекулярной водородной связи изучается уже давно. Учитывая роль образования Н-агрегатов из молекул в определении физических свойств жидкостей и растворов, решение проблемы имеет большое научное и практическое значение. Исследования межмолекулярной водородной связи в данной диссертации проведены на примере некоторых азотсодержащих молекулах. Ряд вопросов проявления такой связи до настоящего времени еще не имеют решения. Спектроскопия КР и неэмпирические расчеты должны в определенной степени объяснить эти особенности.

Связь диссертационной работы с тематическим планом НИР. Основные работы были проведены диссертантом в рамках программ фундаментальных исследований Республики Узбекистан по финансируемым темам: ОТ-Ф2-003-«Экспериментальные и теоретические исследования агрегации молекул посредством водородной связи и других видов взаимодействия молекул в конденсированном и газообразном состояниях веществ методами молекулярной спектроскопии»

Цель исследования. Целью данной работы является получение новых данных о спектральном проявлении межмолекулярной водородной связи на примере веществ с азотсодержащими молекулами и их растворов с использованием результатов спектроскопии КР и квантово-химических расчетов.

Задачи исследования. Для достижения этой цели поставлены и решены следующие задачи:

- изучить особенности межмолекулярного взаимодействия и образования агрегатов в чистом пиридине и хинолине, используя результаты спектрального исследования;
- проведение квантово-химических расчетов взаимодействия молекул пиридина между собой и в растворах. Аналогичная задача поставлена для хинолина и его растворов, а также для γ -пиколина;
- изучение особенностей образования межмолекулярной водородной связи для пиридина и хинолина со слабыми и сильными протонодонорными молекулами;
- объяснение происхождения высокочастотного сдвига полос комбинационного рассеяния азотсодержащих молекул при агрегации с протонодонорными молекулами;
- решение вопроса о влиянии агрегации азотсодержащих молекул на коэффициенты деполяризации полос КР;
- определение состава и структуры агрегатов с участием молекул пиридина, γ -пиколина и хинолина, образующихся посредством водородной связи;
- определение влияния многомерных агрегатов на спектральные параметры этих агрегатов и т.д.

Объект и предмет исследования. В качестве объектов исследования были выбраны пиридин, γ -пиколин и хинолин, в качестве растворителей нейтральные вещества (гептан, CCl_4) и вещества, обладающие протонодонорными свойствами (хлороформ, спирты и кислоты). Предмет исследований - особенности агрегации молекул пиридина, γ -пиколина и хинолина по сравнению с другими видами агрегации.

Методы исследования. Спектроскопия комбинационного рассеяния является наиболее эффективным и информативным в решении вопросов агрегации молекул.

Исследования спектров КР проводилось на автоматизированной спектральной установке ДФС-52, модернизированной для целей проводимых экспериментов. В качестве источника возбуждения использовался аргоновый лазер ЛГН-503 с длиной волны излучения 488,0 нм и мощностью излучения ~ 1 Вт. Часть опытов была проведена с использованием импульсного лазера. Использовалась вторая оптического гармоника твердотельного лазера алюминового иттриевого граната YAG:Nd^{+3} ($\lambda = 0,532$ мкм = 532 нм) с длительностью импульса от 10 до 20 нс и энергия импульса лазерного излучения 0,1 Дж и с частотой повторения импульсов от 12,5 до 50 Гц.

Расчеты спектральных параметров изучаемых молекул, энергии Н-связи, а также структуры агрегатов проводился на основе метода функционала плотности B3LYP 6-31G++(d,p).

Основные положения, выносимые на защиту. Исследованиями, проведенными спектроскопическими методами и квантово-химическими расчетами установлено:

1. Пиридин, γ -пиколин и хинолин могут образовывать замкнутые сложные агрегаты посредством водородной связи. При этом в образовании сложных агрегатов участвуют не только атомы азота указанных молекул, но также и ближайшие к атому азота атомы водорода;
2. Установлены особенности и дано научное толкование изменений в спектрах КР исследованных объектов. Образование Н-связи молекулами пиридина, γ -пиколина и хинолина приводит к укреплению замкнутых колец за счет увеличения перекрывания π -электронов молекулы. В результате укрепления замкнутых колец, частоты колебаний кольца с участием атомов азота смещаются в высокочастотную область. Для пиридина высокочастотный сдвиг полосы агрегатов оказывается зависящим от концентрации смеси, что говорит о том, что полоса агрегатов сложная и состоит из двух линий, соответствующих простым и сложным агрегатам. Этот результат находится в соответствии с результатами квантово-химического расчета, согласно которым и пиридин и γ -пиколин могут образовывать димерные, и тримерных агрегаты с протонодонорными растворителями;
3. Пиридин, γ -пиколин в чистой жидкости могут образовывать слабые димерные агрегаты, благодаря водородной связи. В спектрах КР образование таких димеров приводит к уширению полос, чувствительных к образованию Н-связи. Разбавление в нейтральных растворителях, которое приводит к разрушению димеров, проявляется в спектрах посредством сужения этих полос;
4. Образование агрегатов в пиридине, γ -пиколине и хинолине, согласно расчетам, приводит не только к изменению частоты колебания молекул, но также к изменению коэффициента деполаризации полос. В результате, при наложении мало отличающихся по частоте полос мономеров и агрегатов с разными значениями коэффициентов деполаризации наблюдается несовпадение частот максимумов результирующих полос в рассеянном свете различной поляризации;
5. Получено еще одно весоное доказательство указанной в предыдущем пункте причины несовпадения частот максимумов полос. Этой причиной является наложение близлежащих линий разной деполаризации. Для хинолина, согласно расчетам, полоса 520 см^{-1} оказывается дуплетной с малым различием частот и сильно отличающимися коэффициентами деполаризации налагающихся линий. В результате, в чистом хинолине несовпадение частот для полосы 520 см^{-1} оказывается равным 2 см^{-1} . Разбавление хинолина нейтральным растворителем приводит к разрешению налагающихся полос. Таким образом, расчетные результаты совпадают с экспериментальными данными. Полученный результат подтверждает, что в основе явления несовпадения частот полос лежит сложность полосы в случае, когда полоса образована наложением двух близлежащих линий с разными значениями коэффициента деполаризации, независимо от того, являются линии результатом

агрегации молекул или обусловлены внутримолекулярными колебаниями;

6. Образование агрегатов с участием молекул пиридина, γ -пиколина и хинолина приводит к появлению в молекулярных спектрах полос взаимных или совместных колебаний агрегатов (малые частоты). В изученных случаях регистрация малых частот в спектрах КР оказывается сложной задачей, т.к. эти частоты малы по интенсивности и попадают на фон крыла линии релеевского рассеяния. Однако, в спектрах инфракрасного поглощения регистрация этих полос осуществима.

Научная новизна.

I. К настоящему времени получены и опубликованы следующие результаты:

- впервые показано, что молекула пиридина, хинолина и γ -пиколина обладает не только протоноакцепторными свойствами, но также протонодонорными свойствами. Наличие в этих молекулах протоноакцепторного центра и нескольких протонодонорных центров приводит к образованию внутримолекулярной Н-связи и обуславливает образование в жидком пиридине и γ -пиколине димерных агрегатов. Это определяет сложность полос колебаний молекулы в спектрах КР;
- все изменения в спектре колебаний пиридинового кольца с изменением концентрации смеси со спиртами и кислотами связаны с изменением состава агрегатов, которые реализуются при данном соотношении молекул пиридина и молекул растворителя.
- показано, что большая ширина полосы О-Н колебаний и различие коэффициента деполаризации полосы спиртовых растворов пиридина связаны, частично, с наложением полос различных агрегированных образований, находящихся в равновесии в жидком растворе;
- установлено, что агрегация молекул пиридина в растворах приводит, согласно квантово-химическим расчетам, к расщеплению колебательных полос на компоненты, соответствующие различным молекулярным агрегатам;
- получены экспериментальные результаты, свидетельствующие о наличии протонодонорных свойств молекулы хлороформа. Это еще одно доказательство о Н-активности хлороформа. В научной литературе до сих пор идет дискуссия об особенностях проявления Н-связи хлороформом. Полоса 667 см^{-1} хлороформа чувствительна к образованию межмолекулярной водородной связи. В сильном протоноакцепторном растворителе (например, хинолин) полоса оказывается сложной (дублетной) из-за наличия в смеси мономерных и агрегированных (CHCl_3 -хинолин) образований;
- впервые показано что, несовпадение частот максимумов параллельной и перпендикулярной составляющих линии спектров комбинационного рассеянного света может быть связано с наложением полос внутримолекулярных колебаний, разной деполаризации, и малые различным частот.

II. Полученные результаты экспериментальных исследований и неэмпирические расчеты открывают перспективы для продолжения исследований в следующих направлениях:

- решить вопрос о влиянии агрегации молекул на коэффициенты депolarизации полос КР, и на этой основе объяснить несовпадения максимумов полос одних и тех же колебаний атомов в молекуле в различных поляризациях рассеянного света;
- путем квантово-химических расчетов определить возможность многомерной агрегации молекул, определить состав и структуру образующихся посредством водородной связи агрегатов с участием молекул пиридина и хинолина;
- определить влияние многомерной агрегации на спектральные параметры этих агрегатов;
- определить для пиридиновых и хинолиновых растворов несовпадения частот максимумов полос в различных поляризациях рассеянного света, и на этой основе разработать новую методику изучения агрегации молекул в жидких средах;
- определить параметры теплового поворотного движения мономерных молекул и молекулярных агрегатов (энергия активации, время ориентационной корреляции и т.д.) по депolarизованным составляющим полос комбинационного рассеяния и т.д.;
- изучение несовпадения максимумов полос в различных поляризациях рассеянного света может быть использовано для решения вопросов агрегации молекул и изучения сложности полос.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Исследования по теме диссертации носят фундаментальный характер и направлены на решение проблемных вопросов оптики и молекулярной физики – агрегации молекул в жидком состоянии вещества, выяснение роли агрегации в определении макроскопических свойств веществ, развитие методов молекулярной спектроскопии для изучения проблем межмолекулярной водородной связи. Эти исследования и подобные исследования других авторов будут способствовать развитию молекулярной теории жидкого состояния вещества, что, в свою очередь, должно привести к целенаправленному использованию жидких сред для нужд производства. Учитывая роль агрегации молекул и межмолекулярной водородной связи в жизнедеятельности живых организмов, такого рода исследования приведут к более полному пониманию роли агрегации молекул, межмолекулярной и внутримолекулярной водородной связи в процессах деятельности живых организмов и, следовательно, целенаправленно влиять на эту деятельность. Исследования будут способствовать также развитию теории спектроскопии конденсированных сред.

Реализация результатов: публикация научных статей, доклады и тезисы докладов на конференциях и симпозиумах, а также в виде годовых и заключительных отчетов по грантам.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на семинаре кафедры оптики и спектроскопии, на ежегодных научных конференциях

профессорско-преподавательского состава СамГУ, а также на международный и республиканских конференциях: «Табиий фанларнинг долзарб муаммолари» Республика ёш олимлар илмий-амалий анжумани материаллари тўплами. Самарқанд, 2008, 180-182 б.; IV Республика илмий-назарий конференцияси тезислари. Термиз, 2008, 85-87 б.; XIX International School-Seminar, Beregove, Crimea, Ukraine, 2009, pp.21-22; «Физика ва физик таълимнинг замонавий муаммолари» Республика конференцияси тезислари. Самарқанд, 2009, 85-б.; 5th International Conference "Physics of liquid matter: modern problems", Ukraine, Kiev, May 21-24, 2010, p.17, p.48; XX International School-Seminar of Galyna Puchkovska "Spectroscopy of Molecules and Crystals" Ukraine, Kiev, September 20-27, 2011, p.51;

Опубликованность результатов. По теме диссертационной работы опубликовано 12 научных работ, в том числе в рецензируемых журналах – 4. Список публикаций приведен в конце автореферата.

Структура и объем работы. Содержание диссертации изложено на 125 страницах машинописного текста. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка цитированной литературы. Количество иллюстраций - 21, таблиц - 4, цитированной литературы - 148.

2. ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обсужден вопрос об актуальности спектроскопических исследований межмолекулярных взаимодействий в конденсированных средах. Решение вопросов таких взаимодействий позволит лучше понять структурные особенности конденсированных сред. Спектроскопическое проявление образования межмолекулярной водородной связи еще далеко не решенная проблема. Исследования в диссертационной работе были проведены на примере ряда азотсодержащих молекул и их растворов. Спектроскопия КР и неэмпирические расчеты должны в некоторой степени, прояснить неопределенности, которые имеются в изучении вопросов агрегации молекул.

Во введении поставлена цель исследований, сформулированы задачи, решение которых приведет к достижению поставленной цели. Описана научная новизна исследований, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе дан литературный обзор имеющихся экспериментальных и теоретических исследований по теме диссертации, описаны достижения в этой области, а также изложены те вопросы, которые требуют решения. С учетом нерешенных вопросов в диссертации поставлена цель - получение новых данных о спектральном проявлении межмолекулярной водородной связи на примере веществ с азотсодержащими молекулами и их растворов с использованием результатов спектроскопии КР и квантово-химических расчетов.

В этой же главе кратко приведены сведения об использованных методах квантово-химических расчетов, позволяющих с большей полнотой интерпретировать экспериментальные результаты.

Во второй главе для решения поставленных задач проведены исследования по спектрам комбинационного рассеяния с использованием автоматизированного спектрометра ДФС-52. В диссертации описаны техника эксперимента,

методика квантово-химических расчетов и обработки экспериментальных данных. В качестве источника возбуждения использовался аргоновый лазер ЛГН-503 с длиной волны излучения 488,0 нм и мощностью излучения ~1 Вт. Часть опытов была проведена с использованием импульсного лазера. Использовалась вторая оптического гармоника твердотельного лазера алюминового иттриевого граната YAG:Nd^{+3} ($\lambda = 0,532$ мкм = 532 нм) с длительностью импульса от 10 до 20 нс и энергия импульса лазерного излучения 0,1 Дж и с частотой повторения импульсов от 12,5 до 50 Гц. Спектр светорассеянного излучения анализировался с помощью спектрометра ДФС-52, фотоумножителя ФЭУ-79, системы регистрации – амплитудного распределения выходных импульсов, а также электронной схемы стробирования при различных временных задержках в диапазоне 0,1 – 0,8 мкс. Объем базы данных 8 Гбайт.

Значительное внимание в этой главе уделено также обработке экспериментальных данных, оценке точности результатов анализа, сопоставления экспериментальных данных и теоретических расчетов.

В третьей главе приведены результаты экспериментальных и теоретических исследований спектральных проявлений образования межмолекулярной и внутримолекулярной водородной связи в пиридине и γ -пиколине, а также в их растворах с нейтральными и протонодонорными растворителями.

Вопрос о протонакцепторных свойствах, а возможно и протонодонорных свойствах пиридина, и о необычном поведении полосы агрегатов и мономеров 992 см^{-1} исследован методом спектроскопии комбинационного рассеяния и проведены квантово-химические расчеты.

При расчете структуры мономерной молекулы пиридина получены результаты, которые соответствуют сложившимся представлениям об этой молекуле. Как видно из рис. 1а, атомы водорода все положительно заряжены, причем заряды атомов H^8 и H^9 (номера атомов такие же, как на рисунке) наибольшие. Следует обратить внимание на следующий факт: расстояния H^8N^3 и H^9N^3 одинаковы и равны $2,064\text{ \AA}$. В случае межмолекулярной водородной связи её длина обычно $\sim 2\text{ \AA}$. Учитывая этот фактор можно сказать, что атомы H^8 и H^9 сильно взаимодействуют с атомом азота. Это можно назвать и внутримолекулярной водородной связью, так как при этом участвуют атомы водорода и электроотрицательный атом азота одной молекулы.

Также был проведен расчет взаимодействия двух молекул пиридина. Результаты расчетов приведены на рис. 1б. Две молекулы пиридина могут образовать комплекс с двумя межмолекулярными водородными связями. Комплекс слабый, выигрыш энергии порядка $7,3\text{ кДж/моль}$ (расчет). Длина водородных связей $2,570\text{ \AA}$, что почти на 25 % больше расстояния H^8, H^9 от N^3 в мономере. Следовательно, внутримолекулярная водородная связь должна быть сильнее. Еще несколько параметров межмолекулярной водородной связи в димере. Угол $\text{C}^4\text{H}^9\text{N}^{14} - 150^\circ$, т.е. связь образуется не точно в направлении связи С-Н.

Имеется незначительное увеличение связи C^4N^3 по сравнению C^2N^3 (соответственно 1,343 и 1,341). Сильное различие зарядов говорит о том, что взаимодействие H^9N^3 ослабло по сравнению с взаимодействием H^8N^3 . Причиной

этого является образование межмолекулярной водородной связи с участием атомов H^9 и N^{14} и H^{20} и N^3 . Это может служить некоторым подтверждением наличия внутримолекулярной водородной связи в молекуле пиридина.

Аналогичный расчет был проведен и для взаимодействия молекул пиридина с молекулой изопропилового спирта (рис. 1d.). Межмолекулярная водородная связь в этом случае явно образуется. При этом участвуют атом

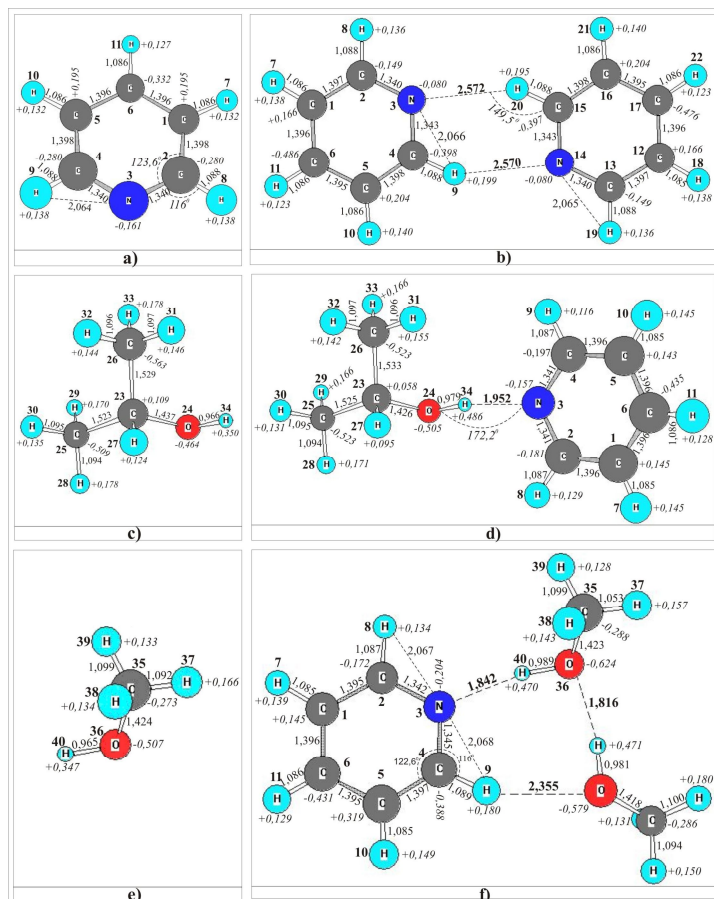


Рис. 1. Расчетная структура агрегатов пиридина (а-мономер, б-димер пиридина, с-мономер изопропилового спирта, д-димер изопропиловый спирт-пиридин, е-мономер метанола, ф-тример метанол-пиридин. Расстояния в Å, заряды в единицах заряда электрона).

подходит расчетная частота $1010,0 \text{ см}^{-1}$. Колебание происходит в плоскости молекулы. В димерном образовании пиридина, как и положено, полоса $1010,0 \text{ см}^{-1}$ расщепляется на две с частотами $1010,9$ и $1011,5 \text{ см}^{-1}$. Связь слабая. Следовательно, в жидком состоянии вещества таких димеров мало, и соответствующие этому димеру линии малоинтенсивны. Расщепление всего на $0,6 \text{ см}^{-1}$, и прибор это расщепление не разрешает. Но наличие этих полос должно привести к уширению линии. Это обстоятельство можно зафиксировать экспериментально — в растворах с нейтральными растворителями следует ожидать сужения этой линии.

В димерном агрегате пиридин - изопропиловый спирт полоса 992 см^{-1} значительно смещается в высокочастотную область. Расчетное значение частоты полосы $1020,0 \text{ см}^{-1}$, что на $10,0 \text{ см}^{-1}$ больше частоты мономерной молекулы.

азота пиридинового кольца и атом водорода группы O-H спирта ($\text{H}^{34} \dots \text{N}^3$). Длина водородной связи в данном случае $1,952 \text{ Å}$ (сравните расстояния H^8 и H^9 с N^3 в мономере). Изменения межатомных расстояний в молекуле пиридина незначительны. Угол $\text{O}^{24}\text{H}^{34}\text{N}^3$ составляет $172,2^\circ$. Также как и в случае димера пиридина, существенно изменяется зарядовое распределение.

Об изменениях в молекуле изопропилового спирта и пиридина при образовании H -связи можно судить по сопоставлению рисунков 1с и 1d. Выигрыш энергии при образовании изолированного димера изопропилового спирта с пиридином 21 кДж/моль .

Для мономерной молекулы пиридина полоса $992,0 \text{ см}^{-1}$, судя по взаимному расположению расчетных и экспериментально изученных полос, ближе всего

Вычисления показывают также, что существенные изменения следует ожидать для случая димера пиридин - изопропиловый спирт на полосе О-Н колебаний. Расчетное значение частоты колебания этой связи (полоса характеристичная) для мономера спирта $3821,2 \text{ см}^{-1}$, для димера спирт-пиридин $3549,3 \text{ см}^{-1}$, т.е. полоса при образовании Н-связи смещается в низкочастотную область на $\sim 270 \text{ см}^{-1}$.

На рисунке 2 приведен спектр полосы 992 см^{-1} пиридина и его некоторых растворов с гептаном и спиртом (из работы акад. А.К.Атоходжаева, проф. Ф.Х.Тухватуллина, проф. А.Жумабаева). Полоса сильно поляризована с коэффициентом деполяризации 0,05. Каких либо существенных отклонений от

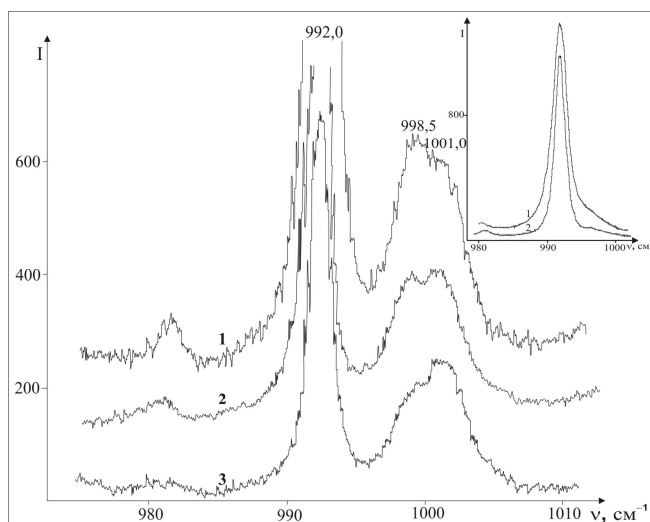


Рис. 2. Изотропная составляющая линии 992 см^{-1} пиридина в смеси с изопропиловым спиртом (1- 0,02-0,04 м.д., 2 - 0,02-0,06 м.д., 3 - 0,02-0,08 м.д., содержание гептана до 1 м.д.). Вставка в правом верхнем углу: форма полосы 992 см^{-1} пиридина: 1 – в чистой жидкости и 2 – в растворе с гептаном (содержание пиридина 0,2 м.д. гептана 0,8 м.д.).

компонент соответственно 0,7 и 0,3 м.д.). Полоса смещена в сторону более высоких частот приблизительно на 6 см^{-1} , что несколько меньше расчетного значения. С уменьшением содержания пиридина полоса агрегатов смещается в сторону больших частот. Это обстоятельство наводит на мысль, что эта полоса агрегатов сложная и состоит, по крайней мере из двух линий. Применение нами метода тройной смеси: разбавление смеси пиридин - изопропиловый спирт в большом количестве гептана, позволило разрешить спектрально полосу агрегатов на две составляющие с волновыми числами $998,5 \text{ см}^{-1}$ и $1001,0 \text{ см}^{-1}$ (рис.2). Разбавление смеси пиридин - изопропиловый спирт гептаном приводит к уменьшению ширины полос агрегатов, что и позволило нам разрешить сложную полосу агрегатов на составляющие.

Приведём полуширины полос агрегатов в смеси: ширина полосы 998 см^{-1} в смеси пиридин - изопропиловый спирт при содержании пиридина 0,05м.д. - $2,6 \text{ см}^{-1}$, ширина этой же полосы в тройной смеси с содержанием компонент (в.м.д.) пиридин - 0,01, изопропиловый спирт - 0,15, гептан – 0,84 м.д. – $1,7 \text{ см}^{-1}$. Были вычислены времена релаксации ориентации агрегатов. Результаты

одиночной линии в растворах с гептаном не заметно. Однако, как и ожидалось из расчетов, разбавление пиридина в нейтральном растворителе (гептан) приводит к сильному сужению линии (вставка на рис. 2 в верхнем правом углу). При содержании пиридина в смеси 0,2 м.д. ширина этой полосы почти вдвое меньше ширины полосы чистого пиридина. Наряду с другими факторами, разрушение агрегатов и исчезновение полос агрегатов также должно внести свой вклад в сужение линии.

В растворах с изопропиловым спиртом наряду с полосой 992 см^{-1} наблюдается также полоса Н-агрегатов пиридин-спирт с волновым числом 998 см^{-1} (при содержании

оказались следующими: для смеси пиридин изопропиловый спирт 4.1, 11.0, 21 пс, соответственно, для мономеров, простых и сложных агрегатов.

Молекула пиридина может образовывать с молекулами спиртов агрегат еще и другого типа. На рис. 1f. приведен расчетный агрегат пиридина с двумя молекулами метилового спирта. Образование такого тримера энергетически выгодно, выигрыш энергии 59,4 кДж/моль.

Проведен расчет и для взаимодействия молекул пиридина с молекулой

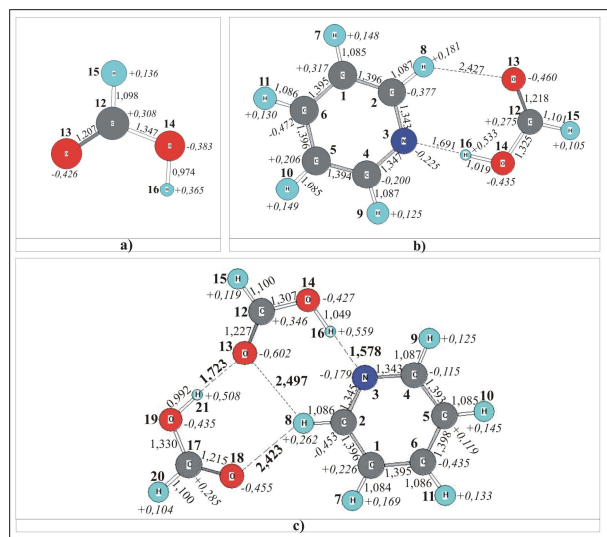


Рис. 3. Структура молекулярных агрегатов пиридина (а-мономер муравьиная кислота, б-димер пиридин-муравьиная кислота, в-тример пиридин-муравьиная кислота).

полосу димера. Однако ситуация может оказаться более сложной. В равновесной смеси пиридин-муравьиная кислота можно ожидать наличия агрегатов и другого типа. В результате должны появиться еще и другие полосы колебания пиридинового кольца.

На рис. 4 представлены спектры полосы колебания пиридинового кольца (в мономере 992 см^{-1}) в растворах пиридин-муравьиная кислота. Как видим, спектр оказывается сложным и сильно меняющимся с концентрацией смеси. Большое различие волновых чисел полос позволяет, не прибегая к дополнительным приемам, различать эти линии. Для концентрации с содержанием муравьиной кислоты 0,5 м.д. (пиридина также 0,5 м.д.) – наблюдаются и полосы мономеров пиридина 992 см^{-1} и 1030 см^{-1} , и три полосы разных агрегатов пиридина.

Хотя полосы налагаются друг на друга, максимумы полос отчетливо видны: волновые числа их 1000,0 см^{-1} , 1008,7 см^{-1} и 1022,2 см^{-1} . Отметим, что разность волновых чисел второй линии и линии мономера $\sim 17 \text{ см}^{-1}$, что почти совпадает с расчетными значениями разницы частот агрегата и мономера – 18 см^{-1} .

При уменьшении концентрации пиридина полоса колебаний кольца видоизменяется и приобретает простой вид при концентрации пиридина 0,1 м.д. По-видимому, в смеси при указанной концентрации в основном содержатся агрегаты лишь двух типов.

муравьиной кислоты (рис. 3а, 3б, 3с). Межмолекулярная водородная связь в этом случае образуется, но сложным образом (см. рис.). Две молекулы – пиридин и муравьиная кислота – образуют замкнутый димер. Согласно расчетам выигрыш энергии при такой димеризации 46,4 кДж/моль.

Согласно расчетам, для полосы 992 см^{-1} в димерной молекуле соответствует полоса с волновым числом 1028 см^{-1} , в то время как расчетное значение этой полосы для мономера 1010 см^{-1} . Таким образом, для

равновесной смеси пиридин-муравьиная кислота в спектрах КР мы должны иметь две полосы – полосу мономера и

полосу димера. Однако ситуация может оказаться более сложной. В равновесной смеси пиридин-муравьиная кислота можно ожидать наличия агрегатов и другого типа. В результате должны появиться еще и другие полосы колебания пиридинового кольца.

На рис. 4 представлены спектры полосы колебания пиридинового кольца (в мономере 992 см^{-1}) в растворах пиридин-муравьиная кислота. Как видим, спектр оказывается сложным и сильно меняющимся с концентрацией смеси. Большое различие волновых чисел полос позволяет, не прибегая к дополнительным приемам, различать эти линии. Для концентрации с содержанием муравьиной кислоты 0,5 м.д. (пиридина также 0,5 м.д.) – наблюдаются и полосы мономеров пиридина 992 см^{-1} и 1030 см^{-1} , и три полосы разных агрегатов пиридина.

Хотя полосы налагаются друг на друга, максимумы полос отчетливо видны: волновые числа их 1000,0 см^{-1} , 1008,7 см^{-1} и 1022,2 см^{-1} . Отметим, что разность волновых чисел второй линии и линии мономера $\sim 17 \text{ см}^{-1}$, что почти совпадает с расчетными значениями разницы частот агрегата и мономера – 18 см^{-1} .

При уменьшении концентрации пиридина полоса колебаний кольца видоизменяется и приобретает простой вид при концентрации пиридина 0,1 м.д. По-видимому, в смеси при указанной концентрации в основном содержатся агрегаты лишь двух типов.

Представленные расчеты проведены для изолированных образований. Однако, это не соответствует ситуации в жидких средах. Свой вклад в смещение и форму полосы вносит окружение молекул. Кроме того, точность

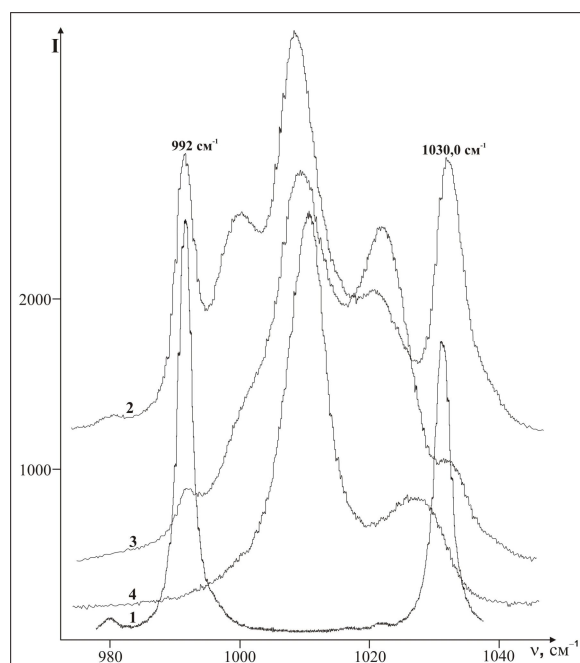


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния пиридина (992 см^{-1} и 1030 см^{-1}) и его растворов с муравьиной кислотой (1-жидкий пиридин, 2,3,4 –растворы с содержанием пиридина соответственно 0,5 м.д., 0,3 м.д., и 0,1 м.д.).

расчетов еще не достигла уровня точного соответствия с экспериментом. Но, однако, тенденции в изменении величин должны быть такими же, как это имеет место в расчетах. Сравнение расчетов с экспериментом показывает, что, хотя численного соответствия нет, однако характер изменений соответствует характеру экспериментально наблюдаемым изменениям.

Была изучена полоса 992 см^{-1} пиридина в чистой жидкости и в растворе с ацетонитрилом. Эта полоса очень чувствительна к образованию агрегатов посредством водородной связи, и полоса агрегатов (например, пиридин-спирты) появляется обычно с высокочастотной стороны. Полоса остается симметричной. Однако, ширина полосы с разбавлением пиридина уменьшается.

Аналогичная картина имеет место и для полосы 1030 см^{-1} пиридина. В смеси с ацетонитрилом димерные агрегаты пиридина должны разрушаться и соответствующая им полоса должна исчезать. Это должно привести к сужению полосы. Другой фактор связан с изменением времени колебательной релаксации. Какой из факторов действует в данном случае, или оба фактора одновременно, сказать на данном этапе исследований трудно.

Молекулы γ -пиколина очень похожи на молекулы пиридина – различие в наличии группа CH_3 , которая находится в пара положении. Поэтому, можно ожидать, что некоторые спектральные признаки межмолекулярных взаимодействий, характерные для пиридина, проявляться и для случая γ -пиколина.

Димеризация γ -пиколина в чистой жидкости очень похожа на димеризацию молекул пиридина. Так же, как и в случае пиридина, в случае γ -пиколина образуются при димеризации две слабые межмолекулярные водородные связи, так же, как и для пиридина, имеет место довольно интенсивное взаимодействие ближайших к азоту атомов водорода с самим атомом азота.

Обратим внимание на влияние димерной агрегации на частоты колебания атомов. Отметим, прежде всего, что в спектрах КР появляются ряд полос межмолекулярных и совместных колебаний молекул, расположенных в области

20-54 см⁻¹. В спектрах КР они слабые, и на фоне крыла линии Релея едва ли их можно зафиксировать. В ИК спектрах некоторые из этих полос могут быть зарегистрированы, хотя они и слабоинтенсивны (водородных связь слабая). Поскольку в димерный агрегат входят две одинаковые молекулы, имеет место, как и в пиридине, дублетное расщепление полос с небольшим различием частот колебаний, причем частоты колебаний атомов молекул, в которых принимает участие атом азота, в большинстве случаев несколько больше, чем для мономерной молекулы. В нейтральных растворителях с разрушением димеров следует ожидать уменьшения ширины полос.

Водородная связь в этом димере между молекулами γ -пиколина и воды образуется: атом водорода воды сближается с атомом азота пиколина, причем расстояние N...H – 1,924 Å и угол O,H,N – почти 180°. Энергия образования такого димера 23 кДж/моль, т.е. водородная связь достаточно прочная и, естественно, должна сказаться на структуре колебания атомов γ -пиколина.

Что мы имеем в спектрах комбинационного рассеяния? Проявляется ряд низкочастотных колебаний (межмолекулярные и взаимные колебания) расположенных в области 20-150 см⁻¹. Частоты внутримолекулярных колебаний в растворах γ -пиколин-вода линии мономеров и димерных агрегатов в ряде случаев различаются довольно значительно. Так, например, изученная в области 500 см⁻¹ полоса в растворе с водой, согласно расчетам, смещается в высокочастотную область на 8,7 см⁻¹. Полоса, находящаяся в области 1000 см⁻¹, смещается, согласно расчетам, от волнового числа 1012,6 см⁻¹ мономерных молекул до 1022,6 см⁻¹ димера γ -пиколин-вода.

При агрегации γ -пиколина с водой существенны изменения наблюдаются и в полосах воды. Если для О-Н колебаний мономерной молекулы воды мы имели две полосы 3808,4 и 3931,8 см⁻¹, то для агрегаты γ -пиколин - одна молекула воды эти полосы смещаются в низкочастотную область и их частоты 3178,0 и 3194,8 см⁻¹. Таким образом, для мономерной молекулы различие частот О-Н колебаний 123 см⁻¹, для димерного агрегата γ -пиколин-вода 17 см⁻¹.

Еще более существенные изменения происходят для тримера γ -пиколин и две молекулы воды. Такой тримерный агрегат образуется, и выигрыш энергии при такой агрегации 52,5 кДж/моль. В смеси γ -пиколин-вода в общем случае полосы должны быть сложными и содержать информацию и о мономерах, и о димерах, и о тримерах, аналогично тому как это имело место для смеси пиридин-вода. В растворе γ -пиколин-вода должна наблюдаться и полоса, осложненная агрегацией самой молекулы пиколина. При малом содержании пиколина должна появиться полоса агрегата, смещенная в сторону больших частот. При еще меньшем содержании пиколина должна появиться еще одна смещенная полоса. Для области 500 см⁻¹, кроме полосы мономеров 518,9 см⁻¹, должны быть полосы димеров γ -пиколина с волновыми числами 521,3 и 521,6 см⁻¹ и полоса димеров γ -пиколин-вода с волновым числом 528,7 см⁻¹, а также полоса тримеров γ -пиколин две молекулы воды с волновым числом 533,9 см⁻¹. Аналогично, для полосы 1000 см⁻¹, осложненной образованием димеров γ -пиколина, должна присутствовать в смеси γ -пиколин-вода полоса 1022,6 см⁻¹, а при малом содержании пиколина еще и полоса 1024,5 см⁻¹. Таким образом, в

смеси γ -пиколин-вода полоса в области 1000 см^{-1} должна быть сложной и содержать информацию о мономерах, димерах γ -пиколина, димерах γ -пиколин-вода и тримерах 2 молекулы воды и молекула γ -пиколина.

Для молекул воды в агрегате из трех молекул для О-Н колебаний должны наблюдаться 4 полосы $3298,6\text{ см}^{-1}$, $3540,0\text{ см}^{-1}$, $3880,0\text{ см}^{-1}$ и $3889,5\text{ см}^{-1}$.

В четвертой главе экспериментальные и теоретические исследования спектральных проявлений образования межмолекулярный и внутримолекулярной водородной связи в хинолине, а также в его растворах с нейтральными и протонодонорными растворителями приведена в главе IV.

Как и для случая пиридина и ацетонитрила, в растворах с протонодонорными веществами появляется полоса агрегатов хинолина для

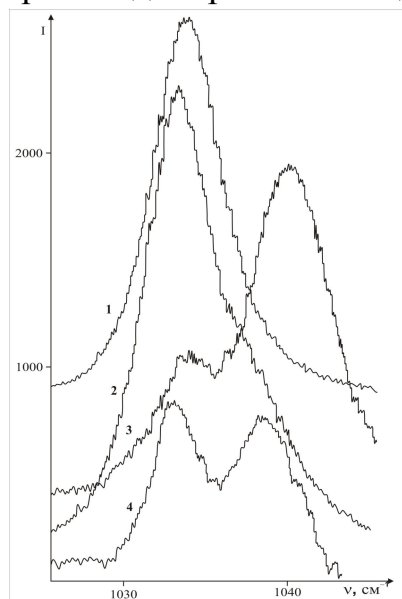


Рис. 5. Полосы 1034 см^{-1} хинолина в чистой жидкости (1), в растворе с изопропиловым спиртом 2, 3 содержание хинолина соответственно 0,8 м.д. и 0,15 м.д. и в тройной смеси хинолин-изопропиловый спирт-бензол 4 (содержание компонент соответственно 0,02 м.д., 0,20 м.д. и 0,78 м.д.)

колебаний с участием молекул азота с высокочастотной стороны. Такой результат был получен для полосы $1034,8\text{ см}^{-1}$ в спектрах комбинационного рассеяния хинолина в растворах с изопропиловым спиртом. Основное внимание было уделено полосе $1034,8\text{ см}^{-1}$ хинолина. Изучена также полоса 667 см^{-1} хлороформа, которая, в растворе с протоноакцепторными растворителями расщепляется на две полосы.

На рис 5. приведены спектры КР хинолина и его растворов в области волновых чисел $1000 - 1040\text{ см}^{-1}$. В этой области мы имеем две полосы колебаний хинолина $1014,3\text{ см}^{-1}$ и $1033,8\text{ см}^{-1}$ (расчетные значения волновых чисел $1037,2$ и $1054,4\text{ см}^{-1}$). Согласно расчетам, обе полосы соответствуют плоским колебаниям молекул и не являются характеристичными.

Полуширины полос (без поляризационного разложения), соответственно, $4,0$ и $5,1\text{ см}^{-1}$. Обе полосы чувствительны к разбавлению хинолина в нейтральном растворителе, обе полосы сужаются.

Другая картина поведения полосы $1033,8\text{ см}^{-1}$ наблюдается в растворах хинолина с изопропиловым спиртом. На рис 5. представлены спектры полосы $1033,8\text{ см}^{-1}$ хинолина в растворах с

изопропиловым спиртом.

Как видно из спектров, в растворе с изопропиловым спиртом полоса $1033,8\text{ см}^{-1}$ претерпевает весьма существенные изменения. Полоса имеет явно дублетный характер с различием частот полос $\sim 5,5\text{ см}^{-1}$. Высокочастотная составляющая полосы по сравнению с низкочастотной полосой с разбавлением хинолина растет по интенсивности. Изопропиловый спирт самоассоциирован в чистой жидкости, и его молекулы легко вступают в межмолекулярную водородную связь с молекулами растворителей, обладающими протоноакцепторными свойствами. Концентрационная зависимость формы полосы показывает, что вновь появившаяся высокочастотная полоса с

волновым числом $\sim 1040 \text{ см}^{-1}$ относится к агрегатам хинолин-изопропиловый спирт. Какой - либо сложности, как это именно место для растворов пиридин-изопропиловый спирт, полоса агрегатов 1040 см^{-1} не проявляет.

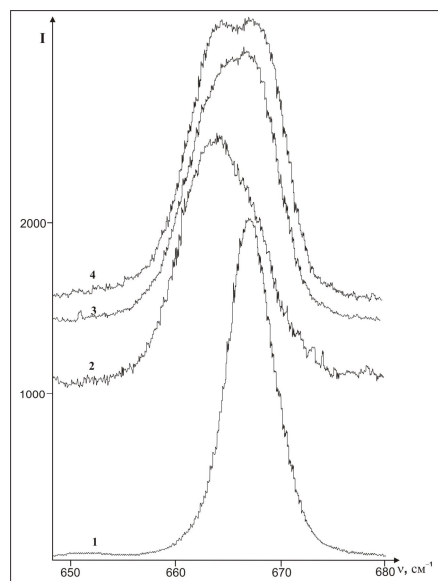


Рис. 6. Спектр комбинационного рассеяния хлороформа в растворе с хинолином. 1 – чистый хлороформ; 2, 3 – раствор хлороформа (соответственно 0,1 м.д., 0,5 м.д.) в хинолине; 4 – 1 см³ смеси хлороформ (0,31 м.д.) – хинолин (0,69 м.д.) разбавлен 2 см³ гептаном.

Любопытные результаты мы получили для растворов хинолина с хлороформом. На рис. 6 представлен спектр полосы 667 см^{-1} хлороформа в растворах с хинолином. При разбавлении двойной смеси хинолин – хлороформ большим количеством гептана дублетный характер полосы очевиден. Эти полосы соответствуют, на наш взгляд, двум видам молекул хлороформа-мономерам (высокочастотная) и димерам хлороформ – хинолин (низкочастотная полоса).

На рис. 7 приведены рассчитанные структуры мономеров хинолина, изопропилового спирта и агрегата изопропиловый спирт-хинолин. Видно, что между молекулами образуется водородная связь с участием водорода группы О-Н спирта и атомом азота хинолина. Длина водородной связи $1,958 \text{ Å}$. Отметим также, что довольно интенсивное взаимодействие имеет место между атомом кислорода (O^{19}) спирта и одним атомом водорода хинолина. Расстояние $O^{19}-H^{13}$ $2,627 \text{ Å}$. Общий выигрыш энергии при образовании такого агрегата 22 кДж/моль . В

полном соответствии с экспериментом расчетные значения частоты полосы 1037 см^{-1} (эксперимент $1033,8 \text{ см}^{-1}$) мономера смещается при образовании Н-агрегата в высокочастотную область ($\sim 7 \text{ см}^{-1}$).

На рис 8. (кривые 1,2) приведены спектры параллельной ($I_{\parallel}(v)$) и перпендикулярной ($I_{\perp}(v)$) поляризованных составляющих полосы КР 520 см^{-1} хинолина. Видно, что форма контура $I_{\parallel}(v)$ и $I_{\perp}(v)$ для этой полосы 520 см^{-1} сильно различается. Параллельная поляризованная составляющая асимметрична с высокочастотной стороны, со стороны где обычно появляется полоса агрегатов. $I_{\perp}(v)$ составляющая имеет особый вид, а именно вид, который обычно соответствует полосе, состоящей из двух

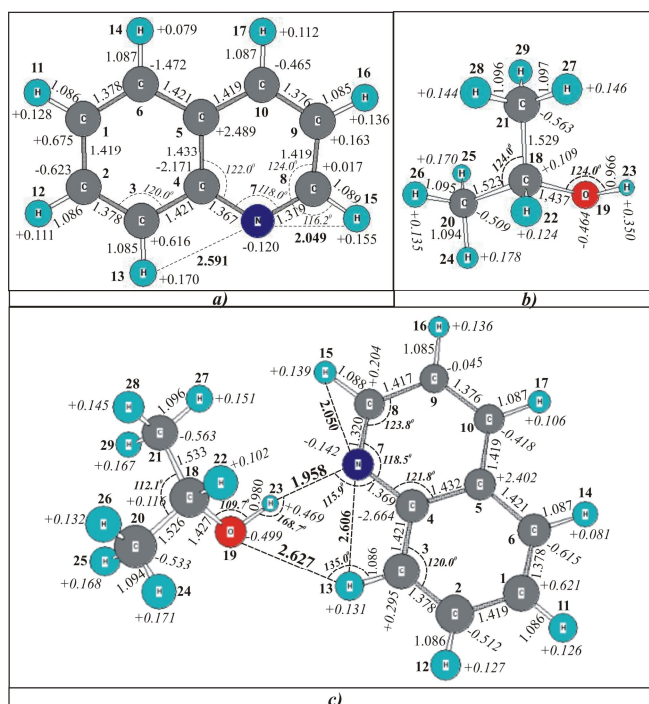


Рис. 7. Структура мономерных молекул хинолина (а) и изопропилового спирта (б) и агрегата хинолин-изопропиловый спирт (с).

налагающихся линий примерно одинаковой интенсивности. Если это так, то это означает, что коэффициенты депolarизации этих налагающихся линий разные — высокочастотной линии больше. Из-за малого значения коэффициента депolarизации низкочастотной полосы в $I_{\parallel}(\nu)$ составляющей превалирует по

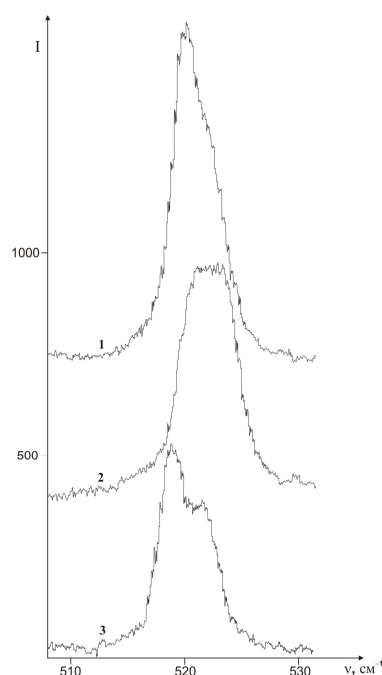


Рис. 8. Полосы 520 см^{-1} спектра комбинационного рассеяния хинолина 1-параллельная поляризованная составляющая, 2-перпендикулярная поляризованная составляющая, 3-раствор хинолина (0,2 м.д.) в хлороформе (0,8 м.д.). Без поляризационного разложения

интенсивности низкочастотная полоса, и она определяет частоту максимума результирующей полосы. В $I_{\perp}(\nu)$ (анизотропной составляющей) из-за малого значения коэффициента депolarизации низкочастотной линии составляющие форму полосы линии оказываются примерно одинаковыми по интенсивности, что обуславливает, на наш взгляд, особую форму полосы $I_{\perp}(\nu)$. Обычно в таких случаях наблюдается несовпадение частот максимумов $I_{\parallel}(\nu)$ и $I_{\perp}(\nu)$. В данном случае это различие трудно определить из-за особой формы полосы $I_{\perp}(\nu)$. Приближенные расчеты дают для различия частот максимумов полос в различных поляризациях рассеянного света величину 2 см^{-1} . Большим подспорьем в интерпретации результатов могут стать квантово-химические расчеты. Квантово-химические расчеты показали, что действительно в области 520 см^{-1} мы должны иметь для мономерной молекулы две близлежащие линии, соответственно, с волновыми числами 530 и 527 см^{-1} . Согласно расчетам, обе полосы соответствуют плоским колебаниям молекул и не являются характеристичными. Из-за малого различия волновых чисел линий они прибором не разрешаются. По-видимому, из-за различия коэффициентов депolarизации составляющих полосу линий (расчеты дают соответственно 0,61 и 0,26), мы имеем особую форму результирующих полос $I_{\parallel}(\nu)$ и $I_{\perp}(\nu)$.

В силу малого различия частот линии прибором не разрешаются, однако, из-за разной депolarизации линий положения максимумов одних и тех же полос в рассеянном свете разной поляризации не совпадают. В случае полосы 520 см^{-1} хинолина мы имеем наложение линий разной депolarизации, связанных с внутримолекулярными колебаниями. Таким образом, наложение полос происходит независимо от агрегации молекул, но результат оказался таким же: наложение двух близлежащих полос разной депolarизации приводит к особой форме полос в двух поляризациях рассеянном света с несовпадением частот максимумов. Результирующая полоса 520 см^{-1} чувствительна к межмолекулярным взаимодействиям. Как и в других случаях, разбавление хинолина большим количеством нейтрального растворителя приводит к сужению налагающихся линий, и эти линии уже разрешаются

прибором (рис.8), однако, из-за сложности полосы интерпретация спектральных изменений полосы при изменении взаимодействий молекул затруднена.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые показано, что молекулы пиридина, хинолина и γ -пиколина обладают не только протоноакцепторными свойствами, но также протонодонорными свойствами. Наличие в этих молекулах протоноакцепторного центра и нескольких протонодонорных центров приводит к образованию внутримолекулярной Н-связи, что обуславливает образование в жидком пиридине и γ -пиколине димерных агрегатов. Это определяет сложность полос колебаний этих молекул в спектрах КР;
2. Высокочастотный сдвиг полосы 992 см^{-1} пиридина, соответствующей плоским колебаниям пиридинового кольца означает, что участие пиридина в Н-связи укрепляет пиридиновое кольцо. Укрепление пиридинового кольца связано с взаимодействием π -электронов кольца, электронное облако которых больше перекрывается с образованием Н-связи;
3. Показано, что пиридин, а также γ -пиколин, могут при взаимодействии молекул в чистых жидкостях образовывать слабые димерные агрегаты, посредством образования водородной связи между атомами азота и ближайшему к нему атомами водорода и аналогичными атомами соседней молекулы;
4. Показано, что в пиридине и γ -пиколине имеется сильное взаимодействие между атомами водорода, ближайшими к атому азота и самим атомом азота. Расстояния между этими взаимодействующими атомами порядка длины водородной связи. Это взаимодействие можно назвать внутримолекулярной водородной связью (такое заключение сделано впервые);
5. Установлено, что молекулы пиридина и γ -пиколина, могут образовывать с протонодонорными молекулами не только димерные образования, но также замкнутые тримерные образования с протонодонорными молекулами. Тримерные образования реализуются в жидкой смеси при малом содержании пиридина. Тримерные образования проявляются в спектрах в виде еще большего высокочастотного смещения полосы агрегатов (на примере полосы 992 см^{-1} пиридина). Вычисления времени релаксации переориентации по анизотропной составляющей полос и димеров, и тримеров (пиридин-спирты и вода), показывают, что тримерам соответствует большее время релаксации, что связано с увеличением размеров переориентирующихся частиц;
6. В силу подобия структуры пиридина и γ -пиколина спектральное проявление агрегации молекул γ -пиколина очень похоже на спектральное проявление агрегации молекул пиридина. γ -пиколин может образовывать димерные агрегации двух одинаковых молекул по схеме, аналогичной пиридину. Для γ -пиколина, как и для пиридина, возможны димерные и тримерные агрегации с протонодонорными молекулами. Как и для

- пиридина, имеет место высокочастотный сдвиг полос колебаний атомов в молекуле с участием атома азота, высокочастотный сдвиг разный для димерных и тримерных образования;
7. В растворе пиридин-ацетонитрил существенных изменений в спектрах КР не наблюдается. По-видимому, агрегации молекул чистого пиридина и чистого ацетонитрила сохраняются, или взаимные агрегации пиридина и ацетонитрила имеют те же самые частоты колебаний, как и в чистой жидкости;
 8. В спиртовых растворах пиридина наблюдается сильное смещение обеих полос О-Н (симметричных и антисимметричных колебаний) воды в сторону меньших частот;
 9. Так же как и в других азотосодержащих соединениях, образование межмолекулярной водородной связи с участием хинолина приводит к появлению полос агрегатов с высокочастотной стороны колебаний, в которых участвует атом азота, что связано с укреплением связей π -электронов в замкнутом кольце молекулы хинолина;
 10. Метод сильного разбавления вещества в нейтральном растворителе оказался эффективным и для случая растворов хинолина. В результате сильного сужения полос в таких растворителях сложные полосы в спектрах КР оказывают разрешенными;
 11. Впервые на примере хинолина сделан вывод о несовпадении частот максимумов полос в рассеянном свете разной поляризации не только за счет агрегации молекул, но и за счет наложения линий внутримолекулярных колебаний. Несовпадение частот максимумов полос в спектрах комбинационного рассеяния различной поляризации связано со сложностью этих полос, наличием в пределах полосы двух мало отличающихся по частоте линий различной деполяризации. Эти линии не разрешаются прибором, однако из-за наличия в линиях изотропной и анизотропной составляющих в одной поляризации рассеянного света изотропная составляющая одной линии превалирует по интенсивности, а в другой поляризации-анизотропная составляющая другой линии, что и приводит к несовпадению частот сложных полос в различных поляризациях рассеянного света. Изучение несовпадения максимумов полос в различных поляризациях рассеянного света может быть использовано для решения вопросов агрегации молекул и изучения сложности полос.

4. СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Тухватуллин Ф.Х., Жумабаев А., Худойбердиев Б., Хушвактов Х., Абсанов А. Протоноакцепторные и протонодонорные свойства молекул пиридина и спектры комбинационного рассеяния // Журн. ДАН РУз. 2008, № 4, С. 36-39.
2. Хушвактов Х., Абсанов А. Худойберидев Б. Водородная связь в растворах пиридин-муравьиная кислота и её проявление в спектрах комбинационного рассеяния // «Табийй фанларнинг долзарб муаммолари» Республика ёш олим. илмий-амалий анжумани материал. тўпл. Самарқанд, 2008, С. 180-182.

3. Тухватуллин Ф.Х., Жумабаев А., Усаров А., Хушвактов Х.А., Абсанов А., Худойбердиев Б., Хакбердиев У., Саидахмедов Ш. Межмолекулярная водородная связь хинолина в растворах. IV Республика илмий-назарий конференцияси тезислари. Термиз, 2008 г. С. 85-87.
4. Tukhvatullin F.H., Jumabaev A., Hushvaktov H., Absanov A., Hudoyberdiev B. Spectroscopic studies of formation of intermolecular Hydrogen bonding in alcoholic solutions of pyridine. Abstracts of XIX International School-Seminar, Beregove, Crimea, Ukraine, 2009, pp. 21-22.
5. Тухватуллин Ф.Х., Жумабаев А., Хушвактов Х., Абсанов А., Усаров А., Худойбердиев Б., Маматов З.У. Концентрационная зависимость времени релаксации колебания с частотой 1034 см^{-1} в спектрах комбинационного рассеяния хинолина в нейтральных растворителях. «Физика ва физик таълимнинг замонавий муаммолари» Республика конференцияси тезислари, Самарканд, 2009, С. 86.
6. Tukhvatullin F.H., Hudoyberdiev B.G., Jumabaev A., Hushvaktov H.A., Absanov A.A. Aggregation of molecules in liquid pyridine and its solutions. Raman spectra and quantum-chemical calculations // Journal of Molecular Liquid, 2010, 155, pp. 67-70.
7. Tukhvatullin F.H., Jumabayev A., Hushvaktov H., Absanov A., Hudoyberdiev B., Sharifov G., Hudayqulov B., Sadullaeva Sh. Calculations of aggregation of pyridine molecules with methyl alcohol molecules. Abstracts of 5th International Conference "Physics of liquid matter: modern problems", Ukraine, Kiev, 2010, p. 17.
8. Tukhvatullin F.H., Tashkenbaev U., Usarov A., Sharifov G., Hudoyberdiev B., Amonov A. Spectroscopic studies of intermolecular interaction in liquid mixture of quinoline. Abstracts of 5th International Conference "Physics of liquid matter: modern problems", Ukraine, Kiev, 2010. p. 48.
9. Tukhvatullin F.H., Tashkenbaev U.N., Jumabayev A., Hushvaktov H.A., Absanov A.A., Shaymanov A., Hudoyberdiev B.G. Intermolecular hydrogen bond in tertiary butyl alcohol and its solutions. Raman scattering spectra // Ukrainian Journal of Physics, 2011, Vol. 56, № 6, pp. 541-546.
10. Хушвактов Х., Абсанов А., Худойбердиев Б., Саидахмедов Ш., Джаникулов Ш., Худойкулов Б. Спектры комбинационного рассеяния и расчеты агрегации молекул хинолина в растворах // SamDU Axborotnomasi, 2011, №3, С. 33-38.
11. Tukhvatullin F.H., Jumabaev A., Absanov A.A., Hushvaktov H.A., Hudoyberdiev B.G. Structure of the polarized components of 520 см^{-1} band in Raman spectra of quinoline. Abstracts of XX International School-Seminar of Galyna Puchkovska "Spectroscopy of Molecules and Crystals", Ukraine, Kiev, 2011, p. 51.
12. Tukhvatullin F.H., Jumabaev A., Hushvaktov H., Absanov A., Hudoyberdiev B. Raman spectra and intermolecular hydrogen bonds in solutions of quinoline // Ukrainian Journal of Physics, 2012, Vol. 57, № 2, pp. 248-255.

РЕЗЮМЕ

диссертации Худойбердиева Бекзода Гайбуллаевича на тему:
«Рамановские спектры и расчеты молекулярных агрегатов в системах с
интенсивным межмолекулярным взаимодействием» на соискание ученой
степени кандидата физико-математических наук по специальности
01.04.05 – Оптика

Ключевые слова: Н-связь, межмолекулярные взаимодействия, Рамановские спектры, молекулярные агрегаты, квантово-химический расчет.

Объекты исследования: В качестве объектов исследования были выбраны пиридин, γ -пиколлин и хинолин, в качестве растворителей нейтральные растворители и вещества, обладающие протонодонорными свойствами.

Предмет исследований: прояснить особенности агрегации молекул пиридина, γ -пиколина и хинолина по сравнению с другими видами агрегации.

Цель работы: С использованием спектроскопии КР и квантово-химических расчетов на примере веществ с азотсодержащими молекулами и их растворов получить новые данные о спектральном проявлении межмолекулярной водородной связи.

Методы исследования: спектроскопия комбинационного рассеяния света, квантово-химические расчеты методом функционала плотности.

Полученные результаты и их новизна: получены новые результаты об агрегации молекул пиридина, γ -пиколина и хинолина. Установлена возможность образования замкнутых агрегатов в указанных веществах, а также возможность образования замкнутых димеров в чистых жидкостях пиридина и γ -пиколина. Получено новое весомое доказательство причины несовпадения частот максимумов полос в рассеянном свете разной поляризации в спектрах КР – наложением полос разной деполяризации.

Практическая значимость: исследования, приведенные в диссертации, будут способствовать развитию молекулярной теории жидкого состояния вещества. Учитывая роль агрегации молекул и межмолекулярной водородной связи в жизнедеятельности живых организмов, такого рода исследования приведут к более полному пониманию роли агрегации молекул в процессах деятельности живых организмов.

Степень внедрения и экономическая эффективность: научные статьи, доклады и тезисы докладов на конференциях и симпозиумах, а также в виде годовых и заключительных отчетов по грантам, в учебном процессе при чтении спец курсов.

Область применения: Спектроскопия конденсированных сред, молекулярная физики и оптика.

Физика-математика фанлари номзоди илмий даражасига талабгор
Худойбердиев Бекзод Ғайбуллаевичнинг 01.04.05-Оптика ихтисослиги бўйича
«Интенсив молекулалараро ўзаро таъсирли системалардаги молекуляр
агрегатларнинг комбинацион сочилиш спектрлари ва ҳисоблашлар»
мавзусидаги диссертациясининг

РЕЗЮМЕСИ

Таянч сўзлар: водород боғланиш, молекулалараро ўзаро таъсир, комбинацион сочилиш спектрлари, молекуляр агрегатлар, кванто-кимёвий ҳисоблашлар.

Тадқиқот объектлари: тадқиқот объектлари сифатида пиридин, γ -пиколлин ва хинолин, эритувчилар сифатида эса нейтрал эритувчилар ва протонодонор хусусиятига эга бўлган моддалар олинган.

Тадқиқот предмети: пиридин, γ -пиколлин ва хинолин молекулалари агрегациясининг ўзига хос-хусусиятларини бошқа турдаги агрегациялардан фарқли равишда аниқлаш.

Ишнинг мақсади: Комбинацион сочилиш спектроскопияси ва кванто-кимёвий ҳисоблашлар орқали азотли молекулалардан иборат моддалар ва уларнинг эритмалари мисолида молекулалараро водород боғланишнинг спектрал намоён бўлиши ҳақида янги илмий маълумотлар олиш.

Тадқиқот усули: Ёруғликнинг комбинацион сочилиш спектроскопияси, квант-кимёвий ҳисоблашларнинг зичлик функционали.

Олинган натижалар ва уларнинг янгилиги: пиридин, γ -пиколлин ва хинолин молекулалари агрегацияси ҳақида янги натижалар олинган. Ушбу моддаларда туташ агрегатлар ҳосил бўлиш имконияти ҳамда пиридин ва γ -пиколлин молекулаларида ёпиқ типдаги димер ва тримерлар ҳосил бўлиш имконияти мавжудлиги аниқланган. Комбинацион сочилиш спектрлари турли қутбланишли спектрал чизиқлар максимумлари частоталарининг мос тушмаслиги сабаби турли деполяризацияли спектрал чизиқларнинг қопланиши эканлиги ҳақидаги янги исбот олинган.

Амалий аҳамияти: диссертацияда ўтказилган тадқиқотлар модданинг суяқ ҳолати молекуляр назариясини ривожлантиришга, тирик организмлар ҳаёт фаолиятида молекуляр агрегация ва молекулалараро таъсирлар аҳамияти ҳисобга олинган ҳолда, бундай тадқиқотлар тирик организмлар ҳаёти ва фаолиятида молекулалар агрегациялари ўрнини янада тўлароқ тушунишга олиб келади.

Тадбиқ этилиш даражаси ва иқтисодий самарадорлиги: илмий мақолалар, конференция ва симпозиумларда маърузалар ва тезислар ҳамда грантлар бўйича йиллик ва якуний ҳисоботлар, ўқув жараёнида мутахассислик ва танлов фанларини ўқитиш.

Қўлланиш соҳаси: конденсирланган муҳитлар спектроскопияси, молекуляр физика ва оптика.

RESUME

Thesis of Hudoyberdiev Bekzod Gaybullaevich on the academic degree competition of the candidate of physical-mathematical science, speciality 01.04.05 – “Optics” subject: “Raman spectra and calculation of molecular aggregates in systems with intensive intermolecular”

Key words: H-bond, intermolecular interactions, Raman spectra, molecular aggregates, quantum-chemical calculation.

Objects of inquiry: as the objects of study we selected pyridine, γ -picoline and quinoline, and as a solvent we used neutral solvents and substances with proton-donor properties.

Subject of inquiry: to clarify the features of the aggregation of molecules of pyridine, γ -picoline and quinoline as compared with other types of aggregation.

Aim of inquiry: with the use of Raman spectroscopy and quantum-chemical calculations on the example of compounds with nitrogen-containing molecules and their solutions to obtain new data on the spectral manifestation of the intermolecular hydrogen bond.

Method of inquiry: Raman spectroscopy, quantum-chemical calculations by Density functional theory.

The results achieved and their novelty: new results on the aggregation of molecules of pyridine, γ -picoline and quinoline were obtained. The possibility of formation of closed aggregates in these materials, as well as the possibility of formation of closed dimers in the pure liquids of pyridine and γ -picoline were found out. We obtain a new grounded proof of the reason of non-coincidence of the maxima frequencies of bands in the scattered light of different polarization in the Raman spectra - the superposition of bands of different depolarization.

Practical value: studies, carried out in the thesis will contribute to the development of molecular theory of liquid state of matter. Taking into account the role of molecular aggregation and intermolecular hydrogen bond in the activity of living organisms, such research will lead to a fuller understanding of the role of aggregation of molecules in the processes of activities of living organisms.

Degree of embed and economical effectivity: scientific articles, reports and abstracts in conferences and symposiums, as well as annual and final reports on research grants, in the educational process in teaching specialist courses.

Sphere of usage: Spectroscopy of condensed matter, molecular physics and optics.

Соискатель:

Б.Г.Худойбердиев