

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** В колебательных спектрах ярко проявляются структура молекул, внутри- и межмолекулярные взаимодействия. Современная химия и молекулярная физика широко пользуются колебательными спектрами для решения многочисленных и разнообразных задач, прежде всего относящихся к исследованиям строения молекул и его изменениям в химических и физических процессах.

Объектами исследования в работе являются конформации гидропероксидов и их ассоциаты, образованные  $O-H\cdots O$ ,  $O-H\cdots O$  и  $O-H\cdots O=C$  водородными связями, а также конформации некоторых *para*-замещенных 1,2-дифенилэтано. Распад гидропероксидов является одной из важнейших стадий процесса окисления углеводов, на кинетику которого оказывает большое влияние образование водородосвязанных самоассоциатов и ассоциатов. Несомненный интерес представляют и исследования конформаций гидропероксидов и их влияние на структуру H-комплексов.

Термодинамические параметры конформационных равновесий 1,2-дизамещенных этанов привлекают большое внимание в связи с изучением компенсационного эффекта в термодинамике конформационных равновесий.

ИК-спектроскопия поглощения широко используется в конформационном анализе, является одним из основных методов изучения водородной связи, а также находит практическое применение в промышленности при аналитических исследованиях смесей.

Однако ряд потенциальных возможностей ИК-спектроскопии в указанных направлениях остается недостаточно реализованным. Актуальным является развитие компьютерных технологий и методик обработки экспериментальных данных, что позволяет расширить круг задач, решаемых с помощью ИК-спектроскопии в области конформационного анализа, водородных связей и анализа смесей.

Стадия обработки спектроскопических данных является очень важной для корректной интерпретации получаемых результатов, поэтому данная проблема всегда была весьма актуальной и ей посвящено большое количество работ. В настоящее время в этой области все более широкое применение находят методы факторного анализа (ФА), основанные на обработке данных методами матричного исчисления. Задача этих методов состоит в определении по ИК спектрам смеси различных веществ или динамически равновесной смеси форм одного вещества (ассоциатов или изомеров) числа поглощающих компонент в смеси, их концентраций и индивидуальных спектров (коэффициентов молярного поглощения). Знание этих величин позволяет определить характерные различные параметры исследуемого вещества (или веществ), выявить определенные закономерности поведения молекул и их взаимодействия друг с другом.

Огромную роль в области исследований строения и свойств молекул играют методы квантовой химии. Использование метода ИК-спектроскопии в сочетании с развиваемыми методами обработки экспериментальных данных и квантово-химическими расчетами позволяет получить наиболее полную картину относительно свойств исследуемых молекулярных систем.

**Целью работы** является определение констант и термодинамических параметров равновесий ассоциатов и конформаций гидропероксидов и *para*-замещенных 1,2-

дифенилэтанов на основе ИК-Фурье спектроскопических исследований с применением традиционных и новых методик факторного анализа в сочетании с квантово-химическими расчетами изучаемых систем.

**Научная новизна и выносимые на защиту положения.** В работе предлагаются новые методики ФА и подходы по определению из ИК-спектроскопических данных числа компонент смеси, их индивидуальных спектров поглощения и концентраций.

На основании развитых методик проведен анализ ИК-Фурье спектров растворов различных гидропероксидов (гидропероксида третичного бутила (ГПТБ), гидропероксида трифенилметила (ГПТФМ) и гидропероксида кумила (ГПК)). Это позволило в рамках ФА определить константы равновесия димеризации и тримеризации, а также термодинамические параметры образования самоассоциатов указанных гидропероксидов.

Методом ИК-Фурье спектроскопии в сочетании с факторным анализом и квантово-химическими расчетами исследована самоассоциация ГПК и ассоциация ГПК с ацетофеноном. Построена модель, в рамках которой получено уравнение материального баланса, описывающего изменения содержания (концентраций) свободных и связанных водородной связью молекул исследуемых веществ в зависимости от их исходных концентраций в растворе.

Впервые показана возможность с помощью предлагаемой методики ФА из ИК-спектроскопических данных по конформационному равновесию молекул определять такие термодинамические параметры как разность энтропий ( $\Delta S$ ) и энергий Гиббса ( $\Delta G$ ). В частности, это показано на примере исследования молекулярной динамики 1,2-ди-(паранитрофенил)этана.

На основе проведенных исследований автор выносит на защиту:

1. Возможность определения с помощью предлагаемой методики ФА по ИК-Фурье спектрам растворов ГПТБ, ГПТФМ и ГПК следующих параметров: индивидуальные спектры и концентрации самоассоциатов, константы равновесия димеризации и тримеризации, а также термодинамические параметры их самоассоциации.
2. Результаты ИК-Фурье спектроскопического исследования ассоциации ГПК с ацетофеноном (АФ), факторный анализ экспериментальных данных и квантово-химические расчеты конформаций, самоассоциатов ГПК и ассоциатов ГПК с АФ.
3. Результаты ИК-Фурье спектроскопического исследования конформаций молекул 1,2-ди-(*para*-XC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)этанов (X=H, Br, NO<sub>2</sub>), ФА экспериментальных данных для определения термодинамических параметров конформационных равновесий..
4. Методика по определению из ИК-спектроскопических данных числа компонент смеси, их индивидуальных спектров поглощения и концентраций, без привлечения априорной информации, кроме общей концентрации смеси в растворе.

**Научно-практическая значимость.** Предложенные в работе методики позволяют получать новую информацию из экспериментальных ИК спектров поглощения разнообразных систем – смесей различных веществ или смесей различных форм одного вещества (ассоциатов, конформаций) с привлечением минимума априорной ин-