

На правах рукописи



КЛИМОВИЦКИЙ Александр Евгеньевич

**МЕТОДЫ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ В
ИЗУЧЕНИИ КОНФОРМАЦИОННОЙ ИЗОМЕРИИ РЯДА
ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

01.04. 05 - оптика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Казань - 2003

Работа выполнена на кафедре общей физики Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Казанский государственный университет им. В.И. Ульянова-Ленина»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор Фишман Александр Израилович

Научный консультант: доктор химических наук,
профессор Ремизов Александр Борисович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Козлов Владимир Константинович
кандидат физико-математических наук,
доцент Бурейко Сергей Федорович


Ведущая организация: ФГУП "НПО Государственный институт
прикладной оптики", г. Казань

Защита состоится “ ____ ” декабря 2003 г. в ____ часов на заседании диссертационного совета Д. 212.081.07 при Казанском государственном университете по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Казанского государственного университета

Автореферат разослан “ ____ ” ноября 2003 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета, канд. физ.-мат. наук, доцент



Сарандаев Е.В.

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования. Одной из актуальных задач в исследованиях органических молекул является изучение их пространственной структуры и установление ее взаимосвязи с физическими и химическими свойствами.

В структурных исследованиях широко применяются физические методы, включая методы колебательной спектроскопии. Сопоставление данных разных методов позволяет не только повысить достоверность полученной информации, но и проверить адекватность используемых физических моделей.

Иногда использование стандартных приемов колебательной спектроскопии является недостаточно эффективным. Это относится, в частности, к задачам исследования молекул, у которых не удается дискриминировать спектральные признаки различных конформаций в интересующих исследователя спектральных областях.

В этом случае исключительно эффективными могут быть методы нелинейной спектроскопии рассеяния света, в частности, метод амплитудно – поляризационной активной спектроскопии КР (АП АСКР). Предварительная «подготовка» среды, создание в ней сфазированных молекулярных колебаний, обеспечивает когерентный характер рассеяния зондирующего излучения. В результате появляется возможность «тонкого» анализа сложных спектральных контуров и выделения в них отдельных компонент, относящихся, в частности, и к колебаниям различных конформаций. С этой точки зрения применение данного метода в конформационном анализе и расширение круга примеров, иллюстрирующих его возможности, является *актуальной* задачей.

Несмотря на многообразие известных методик анализа колебательных спектров при исследовании структуры и физических свойств молекул, ряд потенциальных возможностей колебательной спектроскопии еще недостаточно реализован. В частности, исследование динамики конформационных

переходов позволяет определить отношение коэффициентов поглощения конформеров и их содержание в исследуемом образце. Кроме того, не в полной мере реализованы возможности колебательной спектроскопии в исследованиях кинетики конформационных переходов и определении активационных параметров. Имеется несколько работ, в которых изучена кинетика конформационных изменений в соединениях, обладающих низким потенциальным барьером, что исключало проведение корректного сравнительного анализа полученных результатов с данными других методов. Поэтому развитие методик, позволяющих расширить круг конформационно – неоднородных объектов и набора растворителей, в которых можно исследовать кинетику конформационных переходов и сопоставить полученные результаты с данными других методов, является *актуальной* задачей.

При решении методических задач объектами исследования являлись некоторые циклические соединения – хлорциклогексан, 1,9,10,11,12,12-гексахлор-4,6-диоксатрицикло [9,2,1,0^{2,8}] додека-10-ен (ГХА) и этилбензол, исследование колебательных спектров и конформационной подвижности которых представляет самостоятельный интерес. В частности, конформации и характер внутреннего вращения в этилбензоле привлекают большое внимание в связи с изучением конформационной подвижности полистирола. Интерес к строению ГХА связан с его биологической активностью.

Целью работы является расширение аналитических приложений колебательной спектроскопии в конформационном анализе и исследование колебательных спектров и строения ряда циклических органических соединений.

В первом направлении продолжена апробация экспериментальных методик, позволяющих получать дополнительную информацию о конформациях молекул из колебательных спектров. Применен метод АП АСКР для анализа сложного спектрального контура и выделения в нем компонент, относящихся к различным конформациям. Апробирована методика определения термодинамических и активационных параметров из

анализа кинетики конформационной релаксации для соединений с высоким барьером внутреннего вращения.

Вторая часть работы связана с решением конформационных задач для ряда циклических соединений методами колебательной спектроскопии, в том числе и упомянутыми выше.

Научная новизна работы состоит в следующем:

- Методами АП АСКР экспериментально подтверждена сложная структура поляризованной линии КР хлорциклогексана с максимумом 995 см^{-1} и в ней выделены компоненты, относящиеся к разным конформациям.
- Обнаружены спектральные признаки двух конформаций в ГХА, этилбензоле и этилбензоле- d_{10} в жидких фазах и отсутствие конформационной изомерии в кристаллических фазах.
- Определены термодинамические и активационные параметры, характеризующие конформационную подвижность ГХА в растворах различной полярности.

Практическая ценность работы заключается в том, что в ней:

- Продемонстрированы возможности АП АСКР спектроскопии при анализе сложной структуры спектральных контуров. Показано, что этот метод позволяет анализировать конформационную подвижность по «слепым» спектральным областям, в которых не удастся методами ИК и КР спектроскопии выделить аналитические признаки отдельных конформаций.
- Апробирован метод изучения кинетики конформационных переходов по ИК спектрам молекул с высоким потенциальным барьером внутреннего вращения в высокоплавких растворителях (ацетоне- d_6 и сероуглероде). Получены термодинамические и кинетические параметры, характеризующие конформационную динамику в ГХА.
- На основе широкого экспериментального и теоретического исследования и интерпретации колебательных спектров ГХА, этилбензола и этилбензола- d_{10}

установлена конформационная подвижность этих молекул в жидком состоянии и растворах.

- Создан автоматизированный спектрометр для регистрации амплитудно – поляризационных активных спектров комбинационного рассеяния жидких образцов. На базе спектрометра ДФС-52 создан программно-аппаратный комплекс, позволяющий регистрировать спектры спонтанного комбинационного рассеяния света и спектры поглощения в видимой области.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Методы АП АСКР позволяют выделить индивидуальные спектральные компоненты различных конформаций в неразрешенных спектральных контурах органических соединений. Линия комбинационного рассеяния света хлорциклогексана с максимумом при 995 см^{-1} состоит из трех неразрешенных компонент $995, 994, 992\text{ см}^{-1}$, относящихся к *e*- , *a*- и *e*- конформациям, соответственно.
- Создание неравновесного соотношения конформеров и регистрация кинетики конформационной релаксации по ИК спектрам позволяет определить отношение коэффициентов поглощения конформеров, термодинамические и активационные параметры, характеризующие конформационную динамику в молекулах с относительно высоким барьером внутреннего вращения.
- В жидкой фазе и растворах 1,9,10,11,12,12-гексахлор-4,6-диоксатрицикло [9,2,1,0^{2,8}] додека-10-ен существует в виде смеси двух конформеров с эндо- и экзо-ориентацией хлорсодержащего фрагмента относительно ацетальной части. При температурах ниже 210К времена конформационной релаксации в растворах ГХА больше 40 мин. В кристаллической фазе ГХА существует только в экзо-конформации.
- В жидкой фазе и растворах в этилбензоле и этилбензоле-d₁₀ имеется равновесие ортогональной и планарной конформаций, в кристаллических фазах эти молекулы находятся в ортогональной конформации.

Апробация работы. Основные результаты исследований докладывались и обсуждались на: международной конференции «Проблемы и прикладные вопросы физики» (Саранск, 1997), Всероссийской конференции по теоретической химии (Казань, 1997), Всероссийской молодежной школе «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия» (Казань, 1997, 1998 и 2002), X симпозиуме по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул (Казань, 2000), IX Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Йошкар-Ола, 2002), итоговых научных конференциях Казанского университета.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в центральной отечественной и зарубежной печати, 1 статья принята в печать и 7 тезисов докладов, список которых приведен в конце автореферата.

Работа выполнена в рамках программы международного лазерного центра МГУ «Физика лазеров и лазерные системы» 1994/95 г. (задание № 6.4.2.1, договор Гр-112) и поддержана грантами РФФИ № 99-03-33190 и 02-03-32404.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы и приложения. Работа изложена на 160 страницах, включая 44 рисунка, 9 таблиц и список литературы из 101 наименования.

Основное содержание работы.

Во введении обосновывается актуальность проблемы, научная и практическая значимость работы, формулируется цель исследований. Кратко изложено содержание диссертации по главам.

В первой главе изложены теоретические основы метода амплитудно - поляризационной активной спектроскопии комбинационного рассеяния света, описан созданный нами автоматизированный спектрометр для регистрации амплитудно – поляризационных спектров когерентного рассеяния света и приведены результаты исследования спектров спонтанного и когерентного рассеяния света хлорциклогексана (ХЦГ).

В первом параграфе рассмотрены основные теоретические принципы АП АСКР и ее возможности при анализе спектральных линий, не разрешенных по критерию Рэлея.

Во втором параграфе описана собранная нами оптическая схема АСКР спектрометра, предназначенного для регистрации когерентных спектров рассеяния жидких образцов. В качестве задающего генератора использован импульсный лазер с модуляцией добротности на кристалле $Y_3Al_2O_3: Nd^{3+}$. Преобразование частоты основного излучения во вторую гармонику осуществлялось удвоителем частоты на основе кристалла $LiNbO_3$ с температурной подстройкой фазового синхронизма. Для получения волн бигармонической накачки, полупрозрачное диэлектрическое зеркало делило пучок на два луча. Один из них шел на накачку перестраиваемого лазера на красителе (раствор родамина 6Ж в этаноле), другой использовался в качестве одной из волн бигармонической накачки. В качестве пространственного фильтра использовался двойной монохроматор спектрометра ДФС-24.

В третьем параграфе приводится описание функциональной схемы регистрирующей части АСКР спектрометра и его автоматизация на базе персонального компьютера. Дано описание принципиальной схемы устройства сопряжения и взаимодействие разработанных приемно-регистрирующей части спектрометра и программного обеспечения.

В четвертом параграфе приведены результаты исследования сложного контура с максимумом при 995 см^{-1} ХЦГ методами спонтанного КР и АП АСКР. Согласно данным [1], в диапазон частот $980 - 1010\text{ см}^{-1}$ попадают два поляризованных колебания $\nu_{18}(A')$ и $\nu_{20}(A') + \nu_{27}(A')$, принадлежащих *e*-конформации. По результатам работы [2], в данной области находится, кроме указанных выше, колебание $\nu_{18}(A')$ *a*-конформации. Спектры КР (рис.1а) не позволяют уверенно говорить о количестве компонент, скрытых под сложным контуром и определить их спектральные параметры.

Для анализа этого контура был получен набор амплитудно-поляризационных спектров ХЦГ при различных ориентациях анализатора в интервале $-30^\circ < \varepsilon < +22^\circ$ с шагом 2° . Несколько характерных дисперсионных кривых, полученных при различных углах ε , приведены на рис.1(b-f). Спектры демонстрируют, что, изменяя поляризационные условия эксперимента, можно существенно варьировать условия интерференции резонансных компонент и когерентного фона. Это дает возможность экспериментатору формировать регистрируемый спектр и получать дополнительный объем экспериментальной информации.

Спектральные параметры компонент, полученные численным моделированием всего набора спектров приведены в табл. 1.

Табл.1. Рассчитанные спектральные параметры трех компонент, составляющих линию КР с максимумом 995 см^{-1} .

Параметр	$\nu_a / \text{см}^{-1}$		
	995	994	992
$\overline{\chi_{1111}^{Ra}} / \chi_{1111}^{NR}$	0.34(3)	0.19(3)	0.14(3)
$G_a / \text{см}^{-1}$	2.1(5)	2.0(5)	4.0(5)
ρ_a	0.37(4)	0.01(4)	0.4(4)

Экспериментальные данные свидетельствуют о наличии третьей поляризованной компоненты в исследуемом диапазоне. Учитывая малые различия в частотах для *a*- и *e*- конформаций, нам кажется, наиболее вероятным отнести эту компоненту к колебанию $\nu_{18}(A')$, принадлежащему аксиальной конформации. Такое отнесение находится в согласии с выводами работ [2, 3].

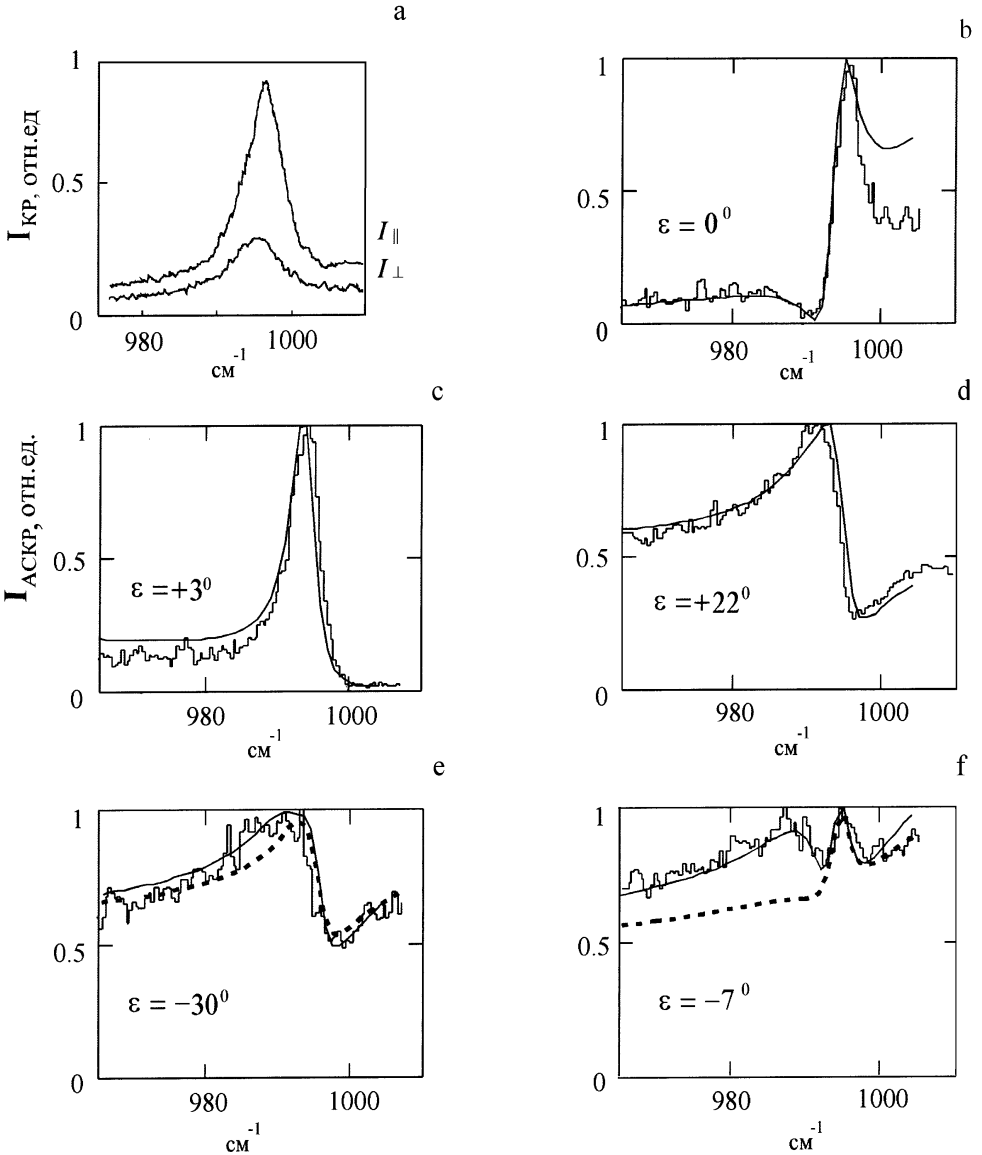


Рис.1. КР спектры (а) и АП АСКР спектры (b - f) жидкого ХЦГ ($T = 293\text{K}$). Ступенчатая линия – экспериментальные спектры, сплошной линией показаны рассчитанные спектры (параметры приведены в табл.1); пунктирная линия в (e) и (f) – спектры, рассчитанные без полосы 992 см^{-1} .

Вторая глава посвящена апробации методики определения активационных параметров конформационных переходов, разности свободных энергий конформеров и отношения интегральных коэффициентов поглощения полос двух конформеров по ИК спектрам.

В первом параграфе подробно изложены критерии выбора объекта и приведено описание последовательности отдельных этапов исследования.

Во втором параграфе описываются результаты экспериментального исследования колебательных спектров для определения конформационного состава ГХА. Сопоставительный анализ ИК и КР спектров кристаллического и жидкого ГХА, а также его растворов различной полярности, свидетельствует, что в жидком состоянии и растворах ГХА существует в виде смеси двух конформаций. Найдены аналитические полосы отдельных изомеров. Показано, что в кристаллическом состоянии ГХА находится в одной конформации. Для определения пространственного строения конформеров проведено сопоставление ИК спектров ГХА с родственными конформационно - жесткими соединениями. Сделан вывод, что в ГХА реализуются конформации «кресло» с эндо- и экзо - ориентациями хлорсодержащего фрагмента (рис.2).

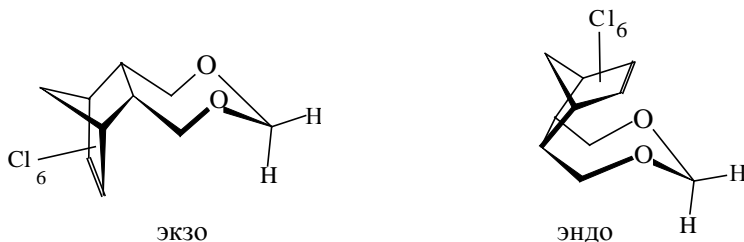


Рис.2. Конформеры ГХА

В третьем параграфе проведено отнесение ИК полос поглощения конформеров ГХА с применением нормально-координатного анализа с использованием силовых полей, полученных из квантово-химических расчетов.

В четвертом параграфе приведены основные теоретические соотношения и экспериментальные методики определения равновесных и активационных параметров конформационных переходов по ИК спектрам поглощения. Подробно описаны способы создания неравновесной смеси конформеров в растворе и регистрации кинетики конформационной релаксации. По данной методике кристаллический образец помещается в жидкий растворитель такой температуры, при которой тепловой энергии недостаточно для конформационного перехода (для растворов ГХА она составляет $\sim 190\text{K}$). При этом в растворе молекулы исследуемого соединения будут находиться в той же конформации, что и в кристалле. Затем раствор быстро нагревается до заданной температуры, при которой регистрируется конформационная релаксация.

В конце параграфа представлены результаты анализа линейности используемого оборудования при регистрации линий с малыми оптическими плотностями (до 0,005).

В пятом параграфе изложены результаты экспериментов по определению термодинамических параметров конформационного равновесия ГХА, растворенного в ацетоне- d_6 . Для учета температурной зависимости отношения коэффициентов поглощения конформеров проведены исследования состава смеси в температурном диапазоне, в котором конформационные переходы отсутствуют.

Изучению кинетики конформационных переходов ГХА в растворе ацетона- d_6 посвящен шестой параграф. Полученные данные позволили определить не только активационные параметры конформационной релаксации, но и отношение интегральных коэффициентов поглощения различных конформеров. Оно составило для полос 810 и 788 cm^{-1} величину $\alpha_{810}/\alpha_{788} = 0,57(9)$, а для полос 731 и 788 cm^{-1} - 0,63(9). Знание этих величин дало возможность определить содержание конформеров в смеси и величину разности энтропий экзо- и эндо-конформаций (см. табл.2).

В седьмом и восьмом параграфах описаны эксперименты и приводятся результаты по определению термодинамических и активационных параметров ГХА, растворенного в сероуглероде. Полученные величины собраны в табл.2. Значения термодинамических параметров находятся в хорошем согласии с литературными данными.

Табл. 2. Термодинамические параметры конформационного равновесия и активационные параметры конформационных переходов ГХА в двух растворителях.

Растворитель	ΔH_0 кДж/моль	ΔS_0 Дж/(моль·К)	$\Delta H_{экзо}^{\neq}$ кДж/моль	$\Delta S_{экзо}^{\neq}$ Дж/(моль·К)
C_3D_6O	-1.6(4)	-5 (2)	52 (4)	-76 (20)
CS_2	2.7(2)	-5(2)	70 (2)	-11 (8)

В третьей главе на основе широкого экспериментального и теоретического исследования и интерпретации колебательных спектров решена конформационная задача для этилбензола (ЭБ) и его полного дейтероаналога – этилбензола – d_{10} (ЭБ- d_{10}), простейших представителей ряда моноалкилбензолов.

В первом параграфе приведен обзор литературы по исследованию конформационного поведения ЭБ различными методами, показана некорректность интерпретации ИК спектров, данная в работе [4]. Аргументирована последовательность шагов, позволяющая сделать обоснованный вывод о наличии конформационной неоднородности методами колебательной спектроскопии.

Во втором параграфе в предположении одинаковых силовых полей методом GF-матриц (эмпирический метод Ельяшевича-Вильсона) решена прямая спектральная задача для двух возможных конформеров (рис.3) ЭБ и ЭБ- d_{10} . Определены наиболее чувствительные к изменению конформации спектральные области.

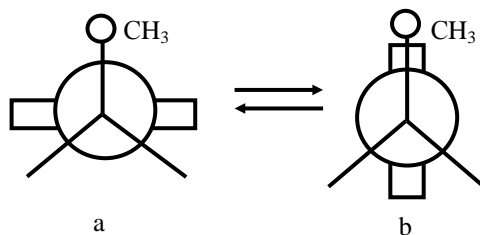


Рис.3. Возможные конформации этилбензола: а – ортогональная, б – планарная

В *третьем* параграфе подробно описан созданный нами программно-аппаратный комплекс для регистрации спектров спонтанного КР и спектров поглощения образцов в видимой области. Комплекс выполнен на базе серийного спектрометра ДФС-52. В нем осуществлена замена устаревшего управляющего вычислительного комплекта с ЭВМ ДЗ-28 и регистрирующей электронной части, на современный персональный компьютер и систему регистрации сигналов с ФЭУ. Это повысило надежность всего комплекса, позволило получать данные в формате, который используется современными программными продуктами обработки спектров, и значительно упростило работу экспериментатора.

В *четвертом* параграфе дано описание конструкции оригинального криостата для получения спектров КР при низких температурах, а также описаны методики регистрации ИК и КР спектров образцов в различных агрегатных состояниях.

Пятый параграф содержит результаты экспериментов по исследованию ЭБ и ЭБ-d₁₀ в жидкой и кристаллической фазах, полученных разными способами охлаждения образца.

Для обоих соединений получены две кристаллические модификации, отличающиеся по ИК и КР спектрам (рис. 4). Полиморфный переход кристаллической модификации А в стабильную модификацию В, устойчивую в температурном интервале от 80К вплоть до температуры плавления 178 К, наблюдается при температуре ~150К.

В шестом параграфе проведены неэмпирические квантово-химические (*ab initio*) расчеты силовых полей двух возможных конформаций ЭБ и ЭБ-d₁₀. Аргументирован выбор данного типа расчетов. С полученными индивидуальными силовыми полями *o*- и *p*- конформаций выполнен расчет частот и форм их нормальных колебаний.

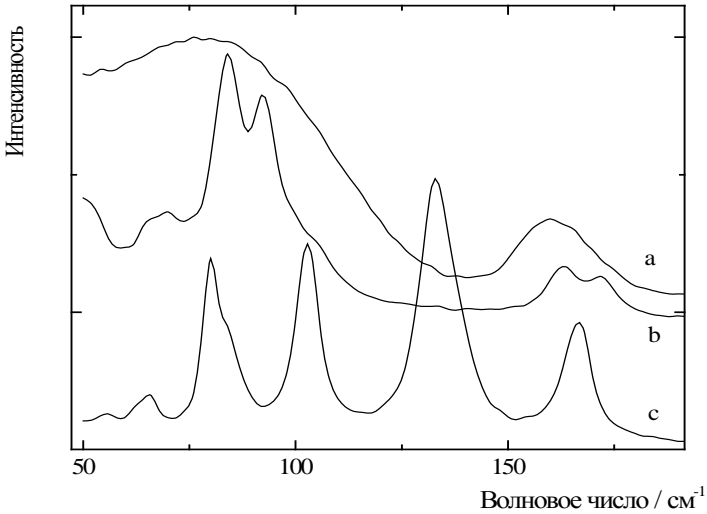


Рис. 4. Спектры КР ЭБ: а - жидкость при 170К, б - кристалл А (120К) и с – кристалл В (160К).

Седьмой, заключительный параграф, посвящен совместной интерпретации колебательных спектров ЭБ и ЭБ-d₁₀ на основе полученных экспериментальных данных и решения прямой колебательной задачи. Анализ колебательных спектров свидетельствует, что в жидком состоянии в ЭБ и ЭБ-d₁₀ имеется динамическое равновесие *o*- и *p*-конформаций. Кристаллизация сопровождается «вымораживанием» в ИК спектрах ЭБ слабых полос *p*-конформации: 720, 700, 472 и 280 см⁻¹, при этом в спектрах КР исчезают линии 484 и 285 см⁻¹. В ИК спектрах ЭБ-d₁₀ обнаружено вымораживание полос 626, 574, 537 и 408 см⁻¹, а в спектрах КР - линии 413 см⁻¹. Результаты нормально-координатного анализа показывают, что в данных спектральных

областях частоты колебаний конформеров являются чувствительными к ориентации этильного фрагмента.

Расчет показывает, что коэффициенты поглощения полос p -конформера (719, 693, 468 см^{-1} для ЭБ и 623, 569, 535, 405 см^{-1} для ЭБ- d_{10}) имеют значительные величины. В то же время, интенсивности соответствующих им полос поглощения малы. Это дает основания сделать вывод, что доля p -конформера в жидкости невелика.

При переходе от o - к p – конформации наиболее существенно изменяются силовые константы, связанные с фрагментом $-\text{C}_2\text{H}_5$, при этом другие силовые постоянные изменяются незначительно. Решение прямой колебательной задачи для ЭБ с одинаковыми и отличающимися силовыми полями конформеров показали, что частоты колебаний существенно не сдвигаются. Следовательно, основной вклад в сдвиг частот колебаний при переходе от одной конформации к другой в существенной степени обусловлен изменениями в элементах матрицы кинематических коэффициентов.

В приложении приведена программа, написанная на языке Turbo Pascal, позволяющая повысить эффективность обработки результатов *ab initio* расчетов.

В заключение сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы:

1. Методом АП АСКР экспериментально подтверждена сложная структура поляризованной линии КР хлорциклогексана с максимумом 995 см^{-1} и в ней выделены компоненты, относящиеся к разным конформациям. Показано, что этот метод позволяет анализировать конформационную подвижность по «слепым» спектральным областям, в которых не удается методами ИК и КР спектроскопии выделить аналитические признаки отдельных конформаций.

2. Установлено, что в жидком состоянии и растворах в 1,9,10,11,12,12-гексахлор-4,6-диоксатрицикло [9,2,1,0^{2,8}] додека-10-ене (ГХА) существует динамическое равновесие конформеров с эндо- и экзо-ориентациями хлорсодержащего фрагмента относительно кресловидной ацетальной части. Нормально-координатный анализ с использованием индивидуальных силовых полей конформаций, позволил интерпретировать аналитические полосы поглощения.
3. Экспериментально получены температурные зависимости отношения интегральных коэффициентов поглощения полос конформаций ГХА, что позволило определить разности их энтальпий и энтропий в двух растворителях.
4. Проведено ИК спектроскопическое исследование кинетики конформационной релаксации ГХА в ацетоне-d₆ и сероуглероде. Определены активационные параметры конформационных переходов, а также отношение коэффициентов поглощения полос различных конформаций.
5. Комплексное изучение колебательных спектров этилбензола и этилбензола-d₁₀ показало, что в жидком состоянии и растворах имеется равновесие ортогональной и планарной конформаций; в кристалле молекулы этих соединений находятся в ортогональной конформации. Выполнен расчет частот и форм нормальных колебаний соединений и сделан вывод, что основной вклад в сдвиг частот колебаний при переходе от одной конформации к другой в существенной степени обусловлен различиями в элементах матрицы кинематических коэффициентов.
6. Осуществлена модернизация приемно-регистрирующей части и автоматизация АСКР спектрометра для жидких образцов.
7. Создан программно-аппаратный автоматизированный комплекс на базе спектрометра ДФС-52, позволяющий регистрировать спектры комбинационного рассеяния и спектры поглощения.

Список работ, опубликованных по теме диссертации:

1. Климовицкий А.Е. Спектроаналитический комплекс на базе ДФС-52 и РС совместимого компьютера /Фишман А.И., Скворцов А.И., Климовицкий А.Е. // Тезисы докладов международной конференции «Проблемы и прикладные вопросы физики», Саранск, 1997. -С. 146-147.
2. Климовицкий А.Е. Амплитудно-поляризационная активная спектроскопия комбинационного рассеяния органических молекул. Анализ спектра хлорциклогексана в области 900-1100 см⁻¹ /Климовицкий А.Е., Фишман А.И., Скворцов А.И. // Тезисы докладов молодежной научной школы «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия», Казань, 1997. -С. 9-15.
3. Klimovitskii A.E. CARS in conformational analysis. Polarization CARS spectra of chlorocyclohexane /Fishman A.I., Klimovitskii A.E., Skvortsov A.I. // Journal of Raman Spectroscopy.- 1997. - V. 28. p. 623.
4. Климовицкий А.Е. Конформационный анализ молекул с относительно высоким барьером внутреннего вращения методами ИК спектроскопии /Климовицкий А.Е., Фишман А.И., Скворцов А.И. // Тезисы докладов молодежной научной школы «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия», Казань, 1998. -С. 84-91.
5. Климовицкий А. Е. Конформационный анализ молекул с относительно высоким барьером внутреннего вращения методами ИК спектроскопии /Климовицкий А. Е., Ремизов А. Б., Скворцов А. И., Федоренко В.Ю., Фишман А. И. // Журнал общей химии, 1998. - т. 68. -С.1860.
6. Климовицкий А. Е. /Климовицкий А.Е., Ремизов А.Б., Скворцов А.И., Фишман А.И. // Влияние среды на конформационную динамику молекул. X симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул, Казань, 2000.
7. Климовицкий А. Е. Исследование методами ИК спектроскопии кинетики конформационных переходов в молекулах с относительно высоким барьером внутреннего вращения /Климовицкий А.Е, Ремизов А.Б.,

- Скворцов А.И., Фишман А.И. // Тезисы докладов IX Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем». Яльчик, 2002. –С.87.
8. Климовицкий А. Е. ИК спектроскопическое исследование кинетики конформационных переходов 1,9,10,11,12,12-гексахлор-4,6-диоксатрицикло [9,2,1,0^{2,8}] додека-10-ена в растворах /Климовицкий А.Е., Ремизов А.Б., Скворцов А.И., Фишман А.И. // Журнал физической химии. 2004, т.78, -С.121.
 9. Климовицкий А. Е. «Внутреннее вращение в простых моноалкилбензолах: колебательные спектры и *ab initio* расчеты» /Климовицкий А.Е., Ремизов А.Б., Скворцов А.И., Фишман А.И., Дюриг Д.Р., Вурри Ч.Д., Чун-Те Ко. // Тезисы докладов Всероссийской конференции по теоретической химии. Казань, 1997.
 10. Климовицкий А. Е. Исследование конформаций этилбензола методами колебательной спектроскопии /Климовицкий А.Е., Ремизов А.Б., Скворцов А.И., Фишман А.И. // Тезисы докладов молодежной научной школы «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия». Казань, 2002.-С.49-51.
 11. Klimovitskii A.E. The vibrational spectra and conformations of Ethylbenzene /Fishman A.I., Klimovitskii A.E., Skvortsov A.I., Remizov A.B. // Spectrochim. Acta A, 2003 (в печати, рег. N SAA 3967).

Список цитированных работ:

1. Woldbaek T. // The vibrational spectra of chloro-, bromo-, and iodocyclohexane. Acta Chem. Scand., 1986. - V. 23. p.2641.
2. Opaskar C. G., Krimm S. // Vibrational spectra and assignment chlorocyclohexane. Spectrochim. Acta A, 1967. - V. 23A. p.2261.
3. Shim J.-Y., Allinger N. L., Bowen J. P. // Molecular Mechanics (MM3) Studies of Monochloroalkanes. J.Phys.Org.Chem, 1997. - V. 10. p.3.
4. Stokr J., Pivcova H., Schneider B., Dirlikov S. // Conformational structure and vibrational and NMR spectra of simple mono-alkylbenzenes. J. Mol. Struct., 1972. - V. 12. p.45.