

XI Всероссийская молодежная школа-конференция

Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул



Сборник материалов конференции

г. Иваново, ФГБОУ ВО "Ивановский государственный
химико-технологический университет"

11 ноября 2024 г. – 15 ноября 2024 г.

XI Всероссийская молодежная школа-конференция «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул»

Материалы XI Всероссийской молодежной школы-конференции «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул» (11 – 15 ноября 2024 г.), Иваново, 2024, 279 с.

Ответственные за выпуск:

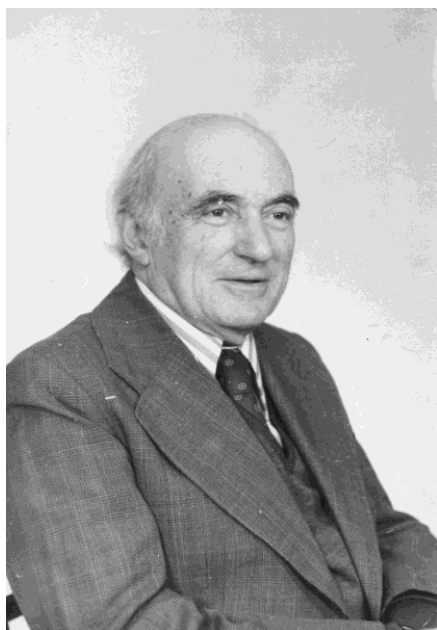
д.х.н., проф. Гиричев Г.В.

д.х.н., доц. Жабанов Ю.А.

Тезисы публикуются в авторской редакции

© ФГБОУ ВО «Ивановский государственный
химико-технологический университет», 2024

О КОНСТАНТИНЕ СОЛОМОНОВИЧЕ КРАСНОВЕ



Константин Соломонович Краснов родился 20 ноября 1918 г. Окончив Одесский государственный университет в июне 1941 г., он в первые дни после нападения фашистской Германии на СССР был призван в ряды Красной Армии и, пройдя краткосрочные курсы командиров-артиллеристов, до конца Великой отечественной войны воевал в рядах защитников Отечества.

Возвратившись после окончания войны в Одесский университет, он поступает в аспирантуру, после завершения обучения в которой в 1951 г. с блеском защищает кандидатскую диссертацию, посвященную исследованию физико-химических процессов переработки апатита в двойной суперфосфат – минеральное удобрение, очень нужное для разрушенного войной сельского хозяйства страны. После защиты диссертации его направляют в г. Мурманск, в Высшее военно-морское училище, где он создает кафедру физики и химии и на протяжении четырех лет заведует ею.

Решив посвятить себя химии, К. С. Краснов в 1954 г. переезжает в Иваново и начинает свою педагогическую и научную деятельность в Ивановском химико-технологическом институте, верным которому он оставался до конца своих дней.

К. С. Краснов был одной из самых ярких личностей в ИХТИ. Он был талантливым педагогом и воспитателем молодежи, отдавшим много сил и душевной энергии делу подготовки инженеров-химиков. Являясь искуснейшим лектором и глубоко понимая существо химической науки, он был почитаем не только студентами, но и слыл непререкаемым авторитетом для всего научно-педагогического коллектива вуза. Он автор известного учебника «Молекулы и химическая связь», выдержавшего два издания, один из соавторов и редактор получившего признание в высшей школе России учебника по физической химии, трижды переизданного в издательстве «Высшая школа», соавтор «Лабораторного практикума по физической химии», вышедшего в издательстве «Химия» и служившего настольной книгой при изучении этой важнейшей химической дисциплины для многих тысяч студентов.

Значительное место в жизни К. С. Краснова занимало научное творчество. Здесь в полной мере проявилась его широкая эрудиция и умение предвидеть тенденции развития науки. В списке его научных трудов можно найти работы, посвященные изучению кинетики и термодинамики процессов в растворах электролитов, исследованию влияния структурных факторов на термодинамические характеристики экстракции солей основных красителей. Но основные научные исследования К. С. Краснова относятся к области структуры и энергетики молекул, существующих в газовой фазе при высоких температурах. В его работах удачно сочетались электронография, масс-спектрометрия, спектроскопия, дополненные квантовохимическими расчетами высокого уровня. Теоретическим расчетам К. С. Краснов придавал особое значение, постоянно подчеркивая, что квантовая химия является языком современной химии, связующим звеном, позволяющим с единой позиции осмыслить данные разных методов.

К. С. Краснов опубликовал около 350 научных работ в отечественных и зарубежных журналах, выступал с докладами и лекциями на многих конференциях, симпозиумах, семинарах как за рубежом, так и в нашей стране. Оригинальность и глубина мышления, высокая достоверность и надежность получаемых результатов принесли К. С. Краснову заслуженную известность и признание в научном мире. Он являлся редактором и соавтором справочника

ХI Всероссийская молодежная школа-конференция «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул»

«Молекулярные постоянные неорганических соединений», дважды издававшегося в нашей стране и переизданного за рубежом на английском и японском языках.

Особо следует отметить его работу на оборонный комплекс. С многих его работ в данном направлении до сих пор не снят гриф секретности. Не вдаваясь, по известным причинам, в подробности, можно отметить, что работа К. С. Краснова способствовала созданию ракетно-ядерного щита и мощного артиллерийского вооружения нашей страны.

К. С. Краснов является создателем научной школы - семеро его учеников защитили докторские диссертации, более 30 стали кандидатами наук. Созданная им Лаборатория молекулярных параметров является одним из ведущих исследовательских центров в мире в области строения молекул и термодинамики высокотемпературных химических реакций. Фактом признания высоких достижений в науке К. С. Краснова и руководимой им лаборатории стало проведение на базе ИХТИ пяти Всесоюзных научных совещаний по структуре и энергетике молекул и Всесоюзной конференции по квантовой химии, основным организатором которых он был.

Работы К. С. Краснова были хорошо известны не только в нашей стране, но и за рубежом. Он интенсивно развивал международные связи созданной им Лаборатории молекулярных параметров. Благодаря его усилиям представители его школы ведут интенсивное научное сотрудничество с Норвегией, Германией, Шотландией, Италией, Исландией, Бельгией, Японией, США, Польшей, Австрией.

К. С. Краснов внес неоценимый вклад в развитие ИХТИ и своими исследованиями способствовал созданию репутации Ивановского химико-технологического института как научного центра мирового уровня.

Свою научно-педагогическую деятельность К. С. Краснов успешно сочетал с общественно-организационной работой. Десять лет его заведования кафедрой физики превратили ее в одну из ведущих кафедр нашего вуза. В течение ряда лет он успешно работал в редколлегии журнала «Известия вузов. Химия и химическая технология», был председателем правления ВХО им. Д. И. Менделеева в ИХТИ. Свидетельством больших заслуг перед наукой и высшей школой страны может служить присвоение ему званий «Заслуженный деятель науки РСФСР», «Почетный работник высшего профессионального образования».

К. С. Краснова отличала чуткость и деликатность и, в то же время, высокая требовательность к себе, блестящая и разносторонняя эрудиция, интеллигентность в самом высоком значении этого слова.

Деятельность Константина Соломоновича Краснова внесла большой вклад в развитие научных исследований в области химии в Иванове, дала жизнь целому ряду новых научных направлений, активно развиваемых его учениками.

ПРИМЕНЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА МОРЗЕ В РАСЧЕТАХ ЭНЕРГИИ ДИССОЦИАЦИИ СВЯЗЕЙ ГУМИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Ананичева С.А.^{1,2}, Зеленцов С.В.^{1,2}, Герасимова Э.В.^{1,2}, Крапивницкая Т.О.¹,
Алыева А.Б.¹, Песков Н.Ю.^{1,2}, Глявин М.Ю.¹

¹ Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики
им. А.В. Гапонова-Грехова Российской академии наук, Н. Новгород

² Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского; ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Н.Новгород
bulanova@ipfran.ru

Гуминовые кислоты (ГК) входят в состав органической массы торфа, угля, некоторых почв и лигносульфоната. До настоящего времени химическая структура гуминовых кислот до конца не изучена, хотя имеются исследования, посвященные закономерностям и особенностям строения ГК [1]. Согласно данным исследованиям, гуминовые кислоты могут содержать до шести конденсированных бензольных колец, представляющих собой остов. Благодаря значительному содержанию гуминовых кислот в высоко углеродных природных объектах, возникает интерес к механизму термического разложения, поскольку данный метод является основным способом модификации органического сырья. Однако, в литературе слабо освещены данные процессы [2].

Целью данного исследования является изучение деструкции гуминовых кислот на примере структуры, предложенной Д.С. Орловым (Рисунок 1). Структурные особенности звена являются общими для ГК. Они имеют 2-3 сопряженные ароматические кольца [3]. У ароматических остовов имеются также алифатические углеводородные заместители и пятичленные циклические фрагменты, причем в качестве гетероатома может выступать не только азот, но и кислород. В качестве заместителей присутствуют гидроксильные, карбоксильные и метоксильные функциональные группы.

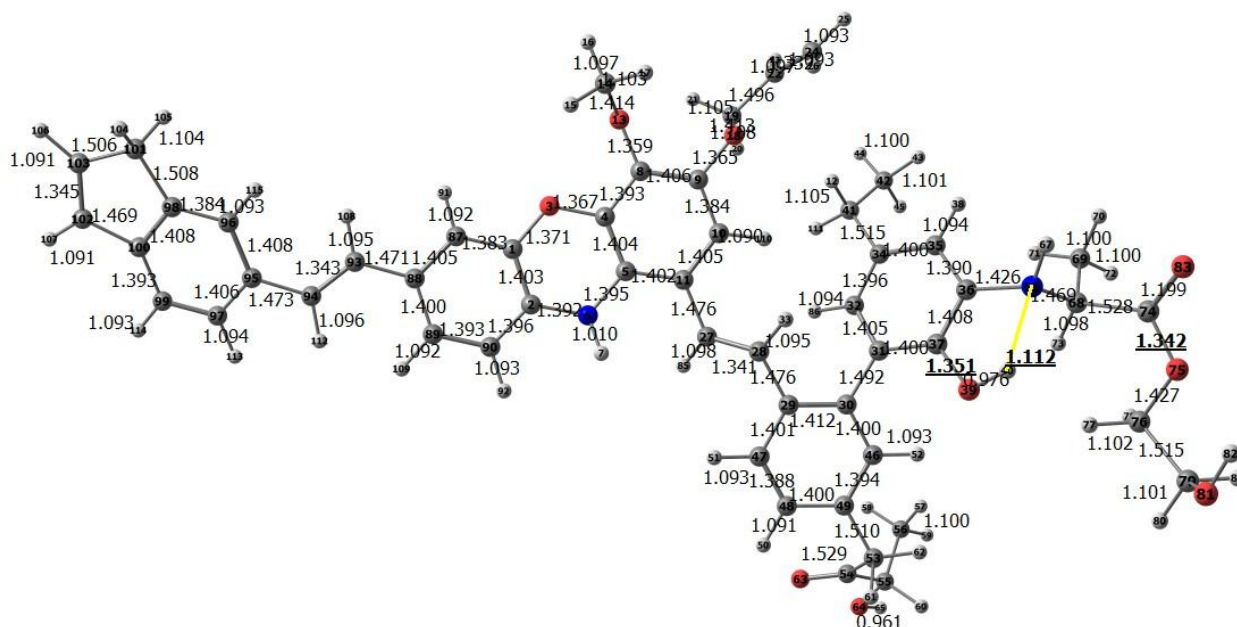


Рисунок 1. Структура гуминовой кислоты по Д.С. Орлову, построенная на основании расчетов методом ω B97X-D3//def2-SVP. Темно-серые шары – атомы углерода, светло-серые – водорода, синие-азота, красные- кислорода. Желтым отмечена водородная связь.

Для нахождения потенциальных кривых деструкции был использован метод релаксированного скана, в котором находится зависимость потенциальной энергии реакционной системы при изменении (сканировании) геометрического параметра (координаты реакции):

Процесс диссоциации молекулы при изменении достаточно точно аппроксимируется потенциалом Морзе:

$$v(R) = D \cdot (1 - e^{-a \cdot (R - R_0)})^2$$

где R — расстояние между атомами, входящими в моделируемую связь, R_0 — равновесное расстояние, D — энергия диссоциации связи, a — параметр, связанный с коэффициентом жесткости связи ядер. В данном методе целесообразно определить энергетические параметры по нескольким начальным точкам релаксированного сканирования. Благодаря этому получается кривая зависимости полной энергии реагирующей системы от величины изменяемого геометрического параметра. Таким образом устраняется необходимость проведения расчетов в большом числе кривой потенциальной энергии, что значительно уменьшает время расчетов. На рисунке 2 представлен результат релаксированного скана (синие точки) и аппроксимация по уравнению потенциала Морзе (оранжевая кривая).

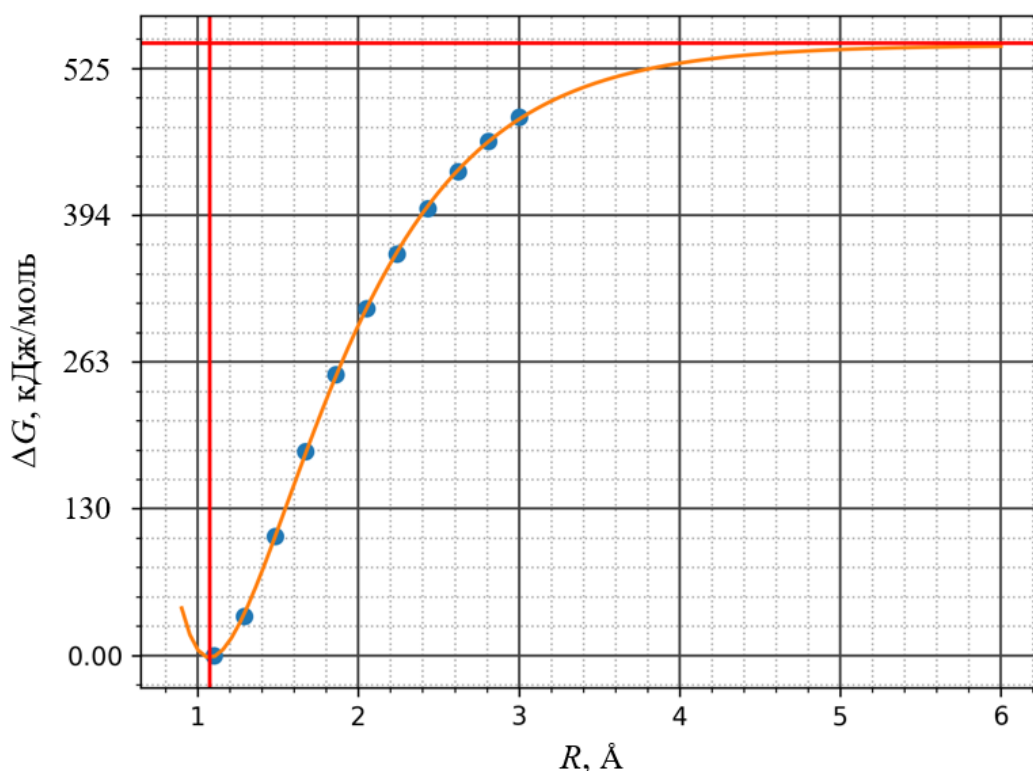


Рисунок 2. График зависимости энергии Гиббса от расстояния между атомами C42-N45, рассчитанный на основе релаксированного сканирования (синие точки) и аппроксимированный потенциалом Морзе (оранжевая кривая)

Данные были сведены в таблицу 1 с классификацией по атомам, типу связей и их окружению. По результатам расчетов было определено, что энергия диссоциации в молекуле ГК в среднем уменьшается в ряду: C=O, C=C, C(ar)-C(ar), C-C (между алкенильными), C-N(остов), C-N (алкенильный радикал), C-N (метильный радикал), C-OH, C-N (метоксильный), C-N, C-N (алкильный радикал), C-C (между алкильными), C-OS, O-N, N-N. Таким образом наиболее лабильные связи в молекуле ГК между углеродом и атомами кислорода и азота первого порядка. Основным отличием полученных механизмов от существующих является большое внимание к начальным стадиям процесса, хотя ранее было известно, что ре-

XI Всероссийская молодежная школа-конференция «Квантово-химические расчеты:
структура и реакционная способность органических и неорганических молекул»

акции отрыва второго атома водорода вносит вклад в реакцию, но подробно механизм не изучался. Эту реакцию можно ускорить, введя ортофосфорную кислоту или пероксид водорода. Исследование элементарных стадий процесса позволяет глубже изучить механизм протекания реакции.

Таблица 1. Параметры потенциалов Морзе, построенных по начальным точкам траекторий, полученных при удлинении различных связей ГК по Д.С. Орлову

Тип связи	=C-H	-C-H	-CH ₃	C(ap)-H	N-H	O-H	C-OH
R _e , Å	1,093	1,095	1,087	1,082	1,037	0,988	1,299
a	1,634	1,814	1,627	1,526	3,357	3,614	1,384
D _e , кДж/моль	530,95	407,83	499,26	566,29	283,10	290,29	496,45
Тип связи	C=C	C-N	C=O	C-OC	C(ap)-C(ap)	-O-CH ₃	-C-C-
R _e , Å	1,428	1,405	1,210	1,373	1,400	1,060	1,517
a	1,577	1,871	1,946	1,998	1,554	1,474	1,664
D _e , кДж/моль	620,46	430,92	876,07	335,65	640,43	491,52	350,7

Метод релаксационного сканирования позволяет легко найти параметр оценивания прочности связи в реакции разложения. Кроме механистической новизны необходимо обратить внимание на то, что, благодаря данному методу можно получать «зеленый» водород из компонентов органического сырья, имеющего в составе гуминовые кислоты.

Водород является перспективной альтернативой углеводородному топливу. На основании того, что продуктом его сгорания является вода, водород считается экологически безопасным, дополнительным преимуществом является высокая энтальпия сгорания, низкая вязкость и хорошая теплопроводность.

В качестве перспективного метода деструкции данных веществ можно предложить метод микроволнового пиролиза. Возможности применения МВ излучения в химической промышленности достаточно широки от утилизации отходов до синтеза полимерных материалов и др. Данный метод имеет ряд преимуществ в технологическом плане это и равномерность нагрева, и высокий уровень автоматизации процесса. Существуют оценочные исследования, утверждающие, что при значениях энергии активации от 84 кДж/моль можно говорить о существенном ускорении химических реакций методами микроволновой химии.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-19-00763 «Разработка новых физико-химических технологий и СВЧ-комплексов для глубокой переработки целлюлозосодержащих материалов»).

Список литературы

1. Орлов Д.С. Свойства и функции гуминовых веществ. Москва: Наука, 1993. 18–26 с.
2. Чухарева Н.В., Шишмина Л.В. Исследование кинетики термически активированных изменений состава и свойств торфяных гуминовых кислот // Инжиниринг георесурсов. 2005. Т. 308, № 4.с. 116–122.
3. Раковский В.Е., Пигулевская Л.В. Химия и генезис торфа и сапропелей. Москва: “НЕДРА,” 1978. 231 с.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ И СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОИЗВОДНЫХ ЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАГИДРОТИОФЕНА С РАЗВЕТВЛЕННОЙ СЕТКОЙ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ

Антонюк А.В., Юшина И.Д.

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск
q2q2q2wit@gmail.com

Использование органических кристаллов представляют большой интерес в производстве оптоэлектронных устройств, ввиду их низкой стоимости, устойчивости к мощному излучению и удобству в сборке лазера. На этом фоне моделирование и предсказание свойств органических кристаллов становится ещё более актуальным. Объектом исследования выступил ряд органических молекулярных кристаллов на основе производных замещенных тетрагидробензотиофена с разветвленной сеткой водородных связей [1,2]. Методами теории функционала плотности с периодическими граничными условиями были исследованы характеристики водородных связей в кристаллах в терминах электронной плотности и функций на ее основе, рассчитаны КР-спектры, произведено их сравнение с экспериментальными спектральными данными.

Квантово-химические расчеты с периодическими граничными условиями для кристаллов замещенных производных тетрагидробензотиофена были проведены в приближении DFT/WC1LYP с локализованным атомным базисным набором типа DZVP в программе CRYSTAL17. Оптимизация кристаллической структуры осуществлялась с фиксированными параметрами кристаллической ячейки. Были рассчитаны ИК- и КР-активные моды колебаний, матрица Гесса не содержала отрицательных значений.

Таким образом, проведенное исследование позволило расширить представления о колебательных и оптических характеристиках, внутри- и межмолекулярных взаимодействиях производных замещенных тетрагидробензотиофена.

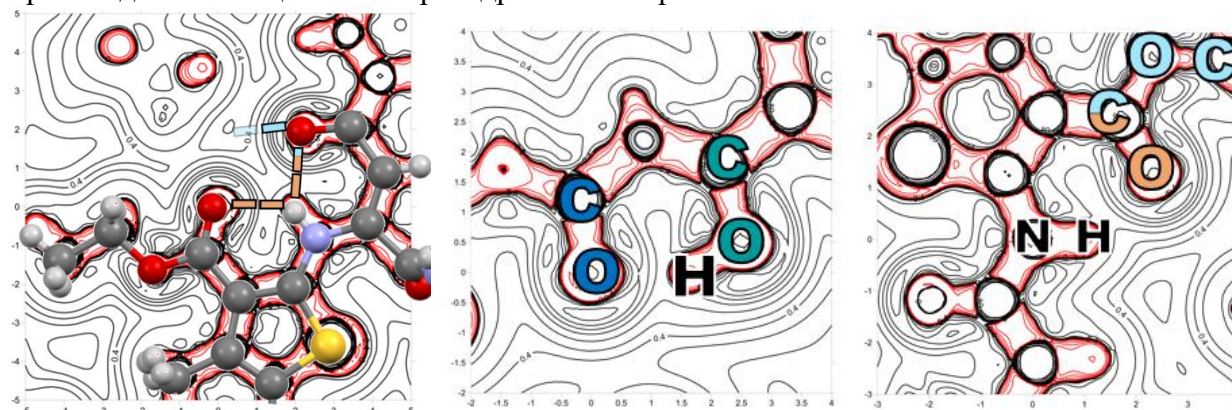


Рисунок 1. Распределение лапласиана электронной плотности (красный цвет линий соответствует отрицательным значениям функции, черный – положительным)

Таблица 1. Характеристики электронной плотности в критических точках связей C-O и C=O

C-O	C=O	C-O	C-O	C=O
$\rho(r_{bcp})$, а.е.	0.362	0.295	0.220	0.381
Длина связи, Å	1.27	1.35	1.45	1.24

Список литературы

1. Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications. 2022, 48, 100990, <https://doi.org/10.1016/j.photonics.2021.100990>.
2. Adv. Photonics Res. 2022, 5, 2300173, <https://doi.org/10.1002/adpr.202300173>

ПРОЯВЛЕНИЕ ИЗОМЕРИИ И ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ В ИК СПЕКТРАХ КРЕЗОЛА

П. И. Алексюнина¹, Л.М. Бабков¹, Н.А. Давыдова², И.В. Ивлиева (Перетокина)¹, М.А. Молькова¹

¹ Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов

² Институт физики НАН Украины, Киев

E-mail: Irine09@yandex.ru

Крезол - органическое ароматическое соединение, молекула которого состоит из бензольного кольца, в котором один водород замещён метильной группой CH_3 , второй — гидроксильной группой OH . В природе существуют три изомера крезола: *орто*-, *мета*- и *пара*- которые отличаются положением гидроксильной группы относительно метильной. Изомеры крезола различаются по своим физико-химическим свойствам. Крезолы обладают широким спектром применения: их используют при получении ароматических соединений, антисептиков, красителей, в производстве смазочных масел, топлива, синтетических резин, формальдегидной и др. смол, инсектицидов, фунгицидов и гербицидов, медицинских препаратов. Благодаря широкому спектру применения интерес к изучению крезолов всегда имел место [1,2], а в последнее время значительно возрос со стороны фундаментальной науки, в частности, физики твердого тела (полиморфизм, стеклофаза, фазовые переходы). В данном сообщении обсуждены некоторые результаты проводимых нами исследований, целью которых стало выяснение влияния изомерии и водородной связи на ИК спектры крезола.

При температуре 11 К в области $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$ на Фурье-спектрометре IFS-88 фирмы Bruker измерены ИК спектры *орто*-, *мета*- и *пара*-изомеров крезолов в кристаллической стабильной фазе. Методом теории функционала плотности B3LYP/6-31g(d), реализованным в программном пакете GAUSSIAN'03 [3-5] построены структурно-динамические модели трех изомеров крезола. В гармоническом приближении рассчитаны их частоты и формы нормальных колебаний и их интенсивности в ИК спектрах.

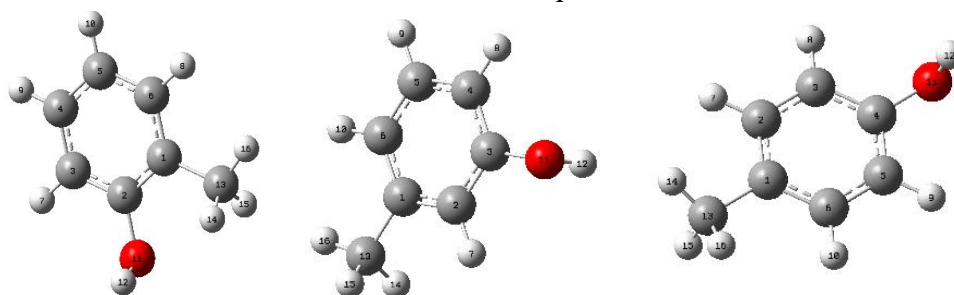


Рис. 1. Геометрическое строение *орто*- (I), *мета*- (II) и *пара*- (III) крезолов

На рисунке 1 приведено строение изомеров крезола (атомы кислорода выделены красным цветом, углерода - серым), рассчитанные геометрические параметры приведены в таблице 1. Результаты моделирования показали, что при изомеризации изменения длин связей и углов незначительны, но все же имеют место. В частности, ближайшая к гидроксильной группе связь C-C бензольного кольца: C1-C2 в *орто*-, C2-C3 – в *мета*- и C3-C4 – в *пара*-крезоле (соответствующие длины связей C-C выделены в таблице 1 курсивом), увеличивается в пределах 0.01 \AA , а изменения углов не превышают 3° . Таким образом, следует считать, что изменения в ИК спектре определены только различием в положении гидроксильной и метильной групп относительно друг друга.

Анализ измеренных ИК спектров изомеров крезола показал, что они отличаются друг от друга как спектры различных веществ. Полосы в областях $1575\text{-}1625$, $1400\text{-}1500$, $1300\text{-}1400$, $1100\text{-}1300$, $920\text{-}950 \text{ см}^{-1}$ спектров изомеров сильно отличаются друг от друга по форме,

интенсивности и частотному положению их пиков. Нормальные колебания крезолов сильно делокализованы, что типично для циклических соединений. Деформационному колебанию

Таблица 1. Геометрические параметры изомеров крезоло

Связь	Длина связи, Å		
	<i>Орто-</i>	<i>Мета-</i>	<i>Пара-</i>
<i>C1-C2</i>	1,407	1,397	1,397
<i>C1-C6</i>	1,399	1,404	1,398
<i>C2-C3</i>	1,397	1,399	1,391
<i>C1-C13</i>	1,512	1,512	1,512
<i>C3-C4</i>	1,393	1,398	1,399
<i>C4-C5</i>	1,396	1,396	1,397
<i>C2-O11</i>	1,371	-	-
<i>C3-O11</i>	-	1,370	-
<i>C4-O11</i>	-	-	1,370
<i>C5-C6</i>	1,395	1,393	1,397
Угол	Величина угла, °		
	<i>Орто-</i>	<i>Мета-</i>	<i>Пара-</i>
<i>C2-C1-C6</i>	118	119	118
<i>C1-C2-C3</i>	121	121	118
<i>C6-C1-C13</i>	122	120	121
<i>C2-C1-C13</i>	120	121	121
<i>C2-C3-C4</i>	120	120	120
<i>C3-C4-C5</i>	120	119	120
<i>C1-C2-O11</i>	122	-	-
<i>C3-C2-O11</i>	117	-	-
<i>C2-C3-O11</i>	-	117	-
<i>C4-C3-O11</i>	-	123	-
<i>C3-C4-O11</i>	-	-	118
<i>C5-C4-O11</i>	-	-	123
<i>C4-C5-C6</i>	119	121	120
<i>C1-C6-C5</i>	122	120	120

гидроксильной группы $\beta(\text{COH})$ соответствует частота 1243 см^{-1} и интенсивность -130 км/моль в ИК спектре *орто*-крезола. Частота этого колебания увеличивается на 37 см^{-1} в *мета*- и уменьшается на 20 см^{-1} и в *пара*-крезоле, а интенсивность уменьшается более чем в два раза в *мета*- и на 30% в *пара*-крезоле. Рассчитанная частота колебания бензольного кольца, делокализованного по координатам $Q(\text{CC})$, $\gamma(\text{CCC})$, $\beta(\text{CCH})$, $\gamma(\text{CCC})$, $\beta(\text{COH})$ составляет

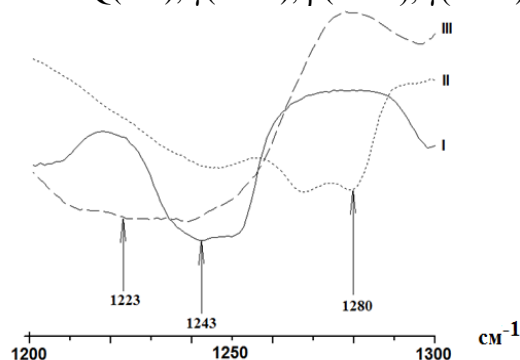


Рис. 2. ИК спектры орто- (I), мета- (II) и пара- (III) крезолов

1616 см^{-1} в орто-крезоле и практически остается такой же в *мета*- и *пара*-крезоле, а интенсивность возрастает с 7 км/моль в ИКС *орто*- до 47 км/моль в *мета*- и до 30 км/моль в *пара*-крезоле.

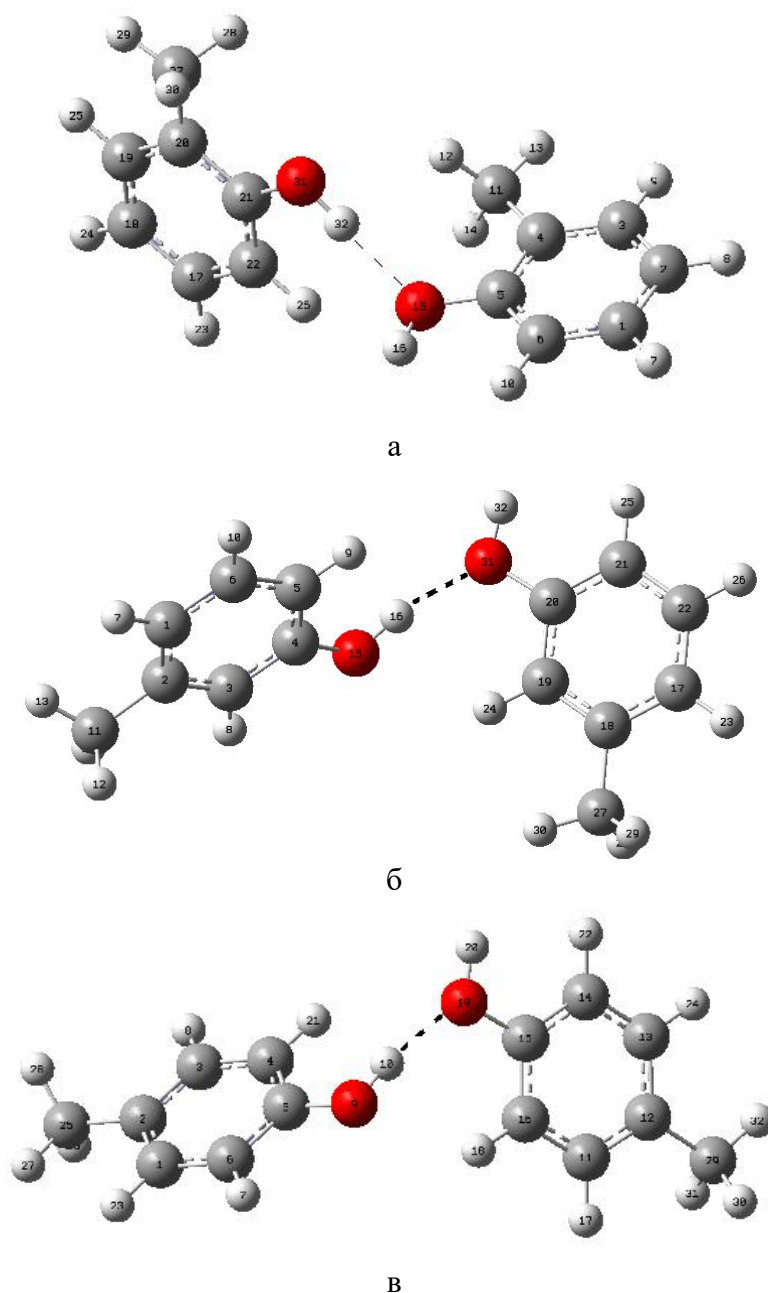


Рис.3 Геометрическое строение Н-комплексов изомеров крезоло (а-орто-, б-мета-, в-пара-крезол)

Аномально широкие интенсивные полосы измеренных ИК спектров в областях 2900-3600 см^{-1} изомеров свидетельствуют о наличии водородных связей в образцах, оказывающих существенное влияние на формирование ИК спектров всех трех изомеров. Построены структурно-динамические модели Н-комплексов изомеров, представленных димерами. Их строение представлено на рисунке 3. На рисунке 4 приведены ИК спектры мономеров и Н-комплексов изомеров крезоло в области 2900-3600 см^{-1} , испытывающей наибольшее влияния образования водородной связи.

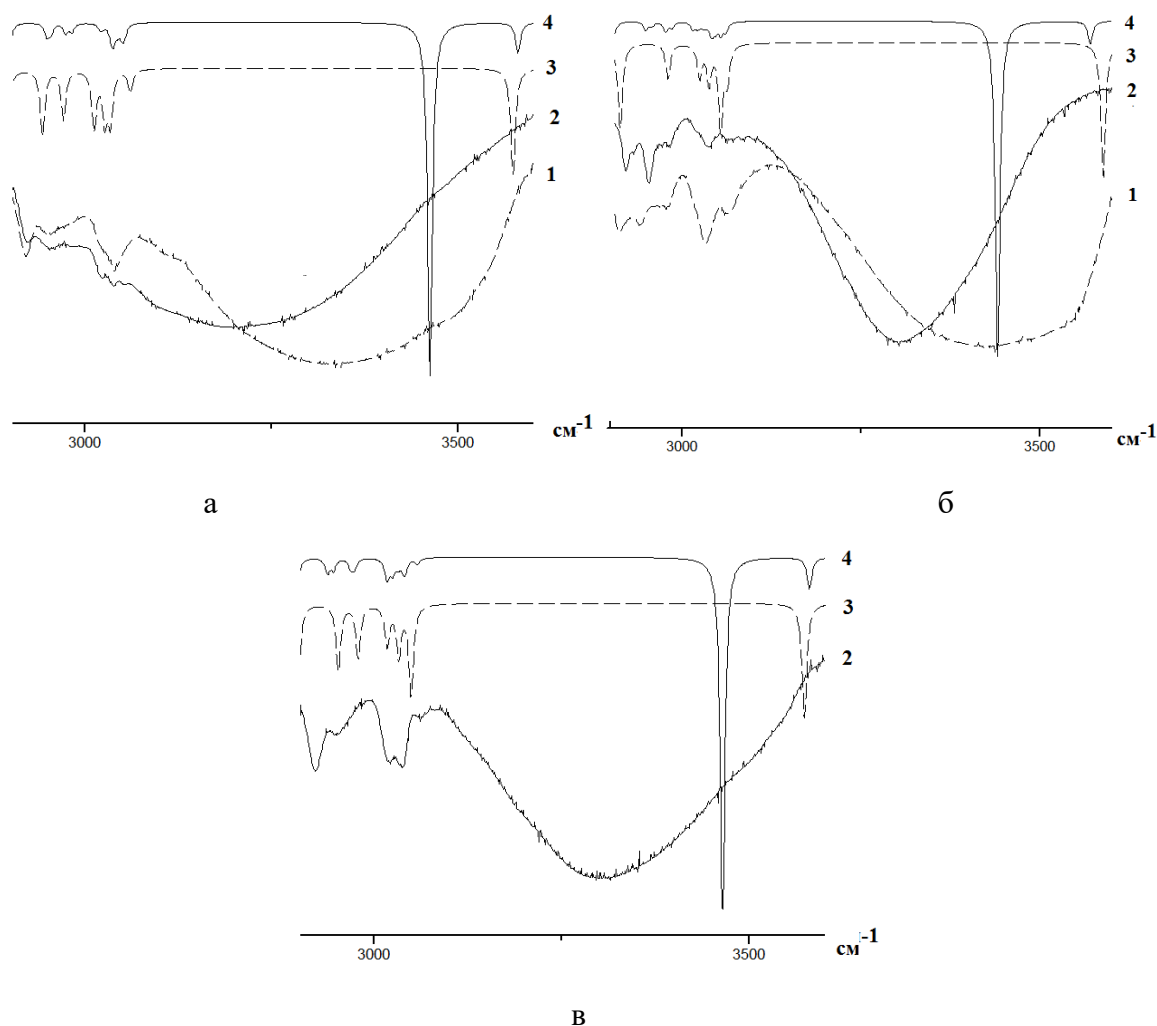


Рис. 4. ИК спектры мономеров и Н-комплексов изомеров крезоло (а-орто-, б-мета-, в-пара-крезол)

Основной вывод работы таков. Анализ результатов измерений ИК спектров и построения структурно-динамических моделей мономеров и Н-комплексов изомеров крезоло показал, что ИК спектры изомеров крезоло различаются как спектры разных соединений. Установлено геометрическое строение Н-комплексов изомеров крезолов, реализующихся в виде димеров. Оценена энергия водородной связи в изомерах: -8,3 ккал/моль - орто-, -7,4 ккал/моль - мета и ...7,3 ккал/моль - пара-крезол. Величина энергии водородной связи позволяет трактовать ее как связь средней силы. Дана интерпретация ИК спектров изомеров крезоло.

Библиографический список

1. Давыдова Н.И., Жигунова И.А, Игнатьева Л.А., Ковнер М.А., Сидериду А.Я. Вестник Московского университета. 1968, 4, 39.
2. Шитиков В.К., Корнеев С.А., Мочуленко Л.Н., Нечаев А.И., Салазкин С.Н., Петровский П.В, Комарова Л.И., Полищук О.Ф . Высокомолекулярные соединения, Серия Б, 2004, 46, №11, 1970.
3. Кон В. УФН. 2002, 172, 3, 336.
4. Попл Дж. А. УФН. 2002, 172, 3, 349.
5. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B et al. Gaussian03, Revision B.03; Gaussian, Inc., Pittsburgh PA. 2003. 302 p.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ 5-НИТРОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Балагашова И.Д., Магдалинова Н.А., Ключев М.В.

Ивановский государственный университет, Иваново
ilknura02@mail.ru

Амины разнообразного строения часто обладают биологической активностью или являются полупродуктами в производстве фармацевтических препаратов. Например, 5-аминосалициловая кислота (5-АСК), или препарат месалазин, противовоспалительное кишечное средство [1]. Кроме того, 5-АСК является действующим веществом ряда других лекарственных средств этой фармакологической группы.

5-АСК можно получить несколькими способами [2], однако до сих пор синтез ее совершенствуется с целью получения продукта с приемлемым выходом и фармакопейной чистотой. Одним из способов получения 5-АСК может быть каталитическое жидкофазное гидрирование 5-нитросалициловой кислоты (5-НСК). В условиях реакции: $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{H_2} = 1\text{ атм}$, 30 мг 1% Pd/C, 10 мг $NaBH_4$, 10 мл растворителя, 1 ммоль субстрата проведено гидрирование 5-нитросалициловой кислоты и ряда нитросоединений, выбранных для сопоставления реакционной способности: без заместителя (нитробензол (НБ)) и с заместителями в аналогичных положениях относительно нитрогруппы (3-нитробензойная кислота (3-НБК) и 4-нитрофенол (4-НФ)), что и в исследуемой кислоте. Значения константы скорости реакции (k , л/(моль·с)) представлены в табл. 1. Реакция гидрирования 5-НСК протекает намного медленнее, чем гидрирование НБ, 4-НФ и 3-НБК. По-видимому, наличие заместителей в бензольном кольце оказывает влияние на ориентирование молекулы в процессе адсорбции, а также создает препятствия при взаимодействии субстрата с активированным водородом на активных центрах катализатора.

Таблица 1. Энергетические, геометрические и электронные характеристики нитросоединений в этаноле.

Характеристики	Молекула			
	5-нитросалициловая кислота	нитробензол	4-нитрофенол	3-нитробензойная кислота
k , л/(моль·с)	103.1	387.7	286.7	138.1
$E_{ВЗМО}$, эВ	-7.21	-7.68	-7.03	-7.98
$E_{НСМО}$, эВ	-2.76	-2.81	-2.64	-2.96
μ , D	4.33	5.81	7.04	3.21
$l(C-N)$, Å	1.45	1.47	1.46	1.47
$l(N-O)$, Å	1.22	1.22	1.23	1.22
$\angle ONC$, °	118.03	118.16	118.36	118.04
$\angle ONO$, °	123.60	123.68	123.25	124.01
$q(O1)$	-0.407	-0.399	-0.415	-0.392
$q(O2)$	-0.406	-0.399	-0.414	-0.391
$q(N)$	0.529	0.529	0.527	0.531
$\Sigma q(-NO_2)$	-0.284	-0.269	-0.302	-0.252
E_C^* , кДж/моль	-27.83	-17.72	-28.71	-27.38

Примечание. * E_C – энергия сольватации, вычисленная из формулы $E_{полн.} = E_M + E_C$, где $E_{полн.}$ – энергия молекулы в растворителе, E_M – энергия изолированной молекулы, т.е. в вакууме [9].

Для обоснования полученных результатов проведено квантово-химическое моделирование исследуемых нитросоединений с использованием гибридного метода функционала плотности DFT/B3LYP и базиса cc-pVTZ (пакет Firefly QC [3], частично основанном на ис-

ходном коде GAMESS (US) [4]), в континуальном приближении (PCM) для учета растворителя (этанол, $\epsilon = 24.85$). Программу Chemcraft [5] использовали для визуализации квантово-химических расчетов. С применением теории NBO (расчетный пакет NWChem) [6] получено распределение электронной плотности на атомах исследованных молекул. Полученные геометрические, энергетические и электронные характеристики молекул представлены в табл. 1. Все функциональные группы: $-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$ и $-\text{OH}$ имеют плоское строение и находятся в плоскости бензольного кольца (торсионные углы $\angle\text{ONCC}$, $\angle\text{OCCC}$ и $\angle\text{HOCC}$ соответственно равны нулю). Геометрические характеристики: длины связей, валентные и торсионные углы практически не меняются. Полярность исследуемых молекул уменьшается в ряду: 4-НФ > НБ > 5-НСК > 3-НБК.

Введение заместителей в бензольное кольцо приводит к изменению энергий граничных орбиталей и зарядов на атомах нитрогруппы. Так, наблюдается повышение значений энергий ВЗМО и НСМО в ряду: 3-НБК > НБ > 5-НСК > 4-НФ. Электронодонорная OH -группа способствует увеличению электронного заряда на атомах кислорода нитрогруппы, в то время как электроноакцепторная COOH -группа понижает электронный заряд. Суммарный заряд на нитрогруппе становится более электроотрицательным в ряду: 3-НБК < НБ < 5-НСК < 4-НФ. В этом же ряду предположительно должна возрастать скорость реакции, так как согласно литературным данным [7, 8] на поверхности палладия имеется положительно заряженный водород, который будет притягиваться к отрицательно заряженному кислороду с образованием промежуточных соединений.

Однако среди выбранных субстратов быстрее протекает реакция гидрирования нитробензола. При сопоставлении результатов эксперимента и квантово-химических расчетов можно прийти к выводу, что на скорость гидрирования помимо зарядовой составляющей оказывает влияние и стерический фактор заместителей, а также более сильная сольватация молекулы 5-нитросалициловой кислоты, на что указывает значение энергии сольватации (E_C) (табл. 1). Более сильное взаимодействие 5-нитросалициловой кислоты с растворителем обусловлено наличием нескольких групп, способных образовывать водородные связи: группа COOH – донор O-H и акцептор C=O водорода, донор $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$, донор и акцептор O-H , акцептор NO_2 (рис.). Кроме этого, в 5-нитросалициловой кислоте наблюдается внутримолекулярная водородная связь $\text{O-H}\cdots\text{O}$ между атомом водорода гидроксильной группы и атомом кислорода карбоксильной группы (рис.) с длиной 1.71 Å и валентным углом 147.08°.

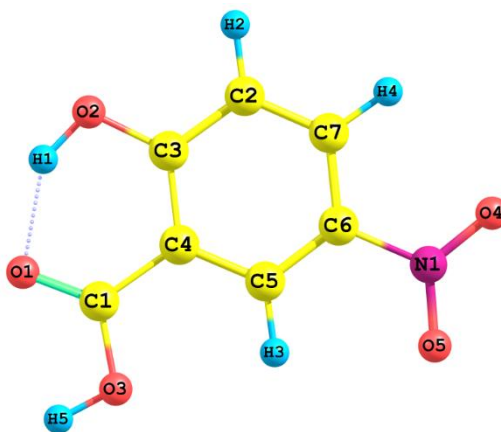


Рисунок. Структура молекулы 5-нитросалициловой кислоты с внутримолекулярной водородной связью.

Для оценки энергии водородной связи выполнен NBO-анализ, результаты которого представлены в табл. 2. Вклад в энергию образования внутримолекулярной водородной связи вносят взаимодействие неподеленных электронных пар атома кислорода $\text{LP}(\text{O1})$ с разрых-

ляющей $\sigma^*(O2-H1)$ орбиталью (донорно-акцепторное взаимодействие) и взаимодействие $LP(O1)$ со связывающей $\sigma(O2-H1)$ орбиталью (стерическое отталкивание заполненных орбиталей). Согласно полученному значению энергии водородной связи и геометрическим параметрам ее можно отнести к слабому внутримолекулярному взаимодействию.

Таблица 2. Энергия донорно-акцепторного взаимодействия орбиталей $E^{(2)}$ и энергия стерического отталкивания E_{steric} между атомами карбоксильной и гидроксильной группами в молекуле 5-нитросалициловой кислоты.

Взаимодействующие орбитали	Энергия донорно-акцепторного взаимодействия орбиталей $E^{(2)}$, кДж/моль	$\Sigma E^{(2)}$, кДж/моль	$E_{BC} = \Sigma E^{(2)} - \Sigma E_{steric}$, кДж/моль
$LP_2(O1) + \sigma^*(O2-H1)$	66.3	81.2	9.4
$LP_1(O1) + \sigma^*(O2-H1)$	14.9		
	Энергия стерического отталкивания E_{steric} , кДж/моль	ΣE_{steric} , кДж/моль	
$LP_2(O1) + \sigma(O2-H1)$	61.5	71.8	
$LP_1(O1) + \sigma(O2-H1)$	10.3		

Таким образом, 5-аминосалициловая кислота может быть получена в результате каталитического жидкофазного гидрирования 5-нитросалициловой кислоты. Сопоставление результатов эксперимента и квантово-химических расчётов указывает, что на скорость гидрирования нитросоединений влияют сольватационный фактор и стерический эффект, обусловленный заместителями в бензольном кольце. Последний может проявляться при ориентировании молекулы в процессе адсорбции и при взаимодействии субстрата с активированным водородом на активных центрах катализатора.

Список литературы

1. Медицинский совет. 2017, 15, 44. <https://doi.org/10.21518/2079-701X-2017-15-44-50>.
2. Варваркин С.В., Балуев Н.Э., Селиванова В.С., Герасимова Н.П. Вопросы науки и образования: теоретические и практические аспекты: материалы Международной (заочной) научно-практической конференции. Нефтекамск: Научно-издательский центр «Мир науки», 2021, 16.
3. Granovsky A.A. // Firefly version 8, [www http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html).
4. J. Comp. Chem. 1993, 14, 1347, <https://doi.org/10.1002/jcc.540141112>.
5. Zhurko G.A., Zhurko D.A. Freeware version of Chemcraft for Windows. <http://www.chemcraftprog.com/index.html>
6. NWChem/ http://www.nwchem-sw.org/index.php/Main_Page
7. Ключев М.В., Волкова Т.Г., Лура Б.Б., Давыдова А.А., Животыгина С.Н., Абдуллаев М.Г. В кн. «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул». – Иваново, 2003, 30.
8. Волкова Т.Г. Теоретическое изучение реакционной способности *орто*-замещенных нитробензолов в гидрировании: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.03, 02.00.04. Иваново, 1998.
9. Ж. Орг. Хим. 1997, 33, 1015.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ СТЕКОЛ $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{BaO}$ ДЛЯ АДДИТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ МИКРООПТИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ

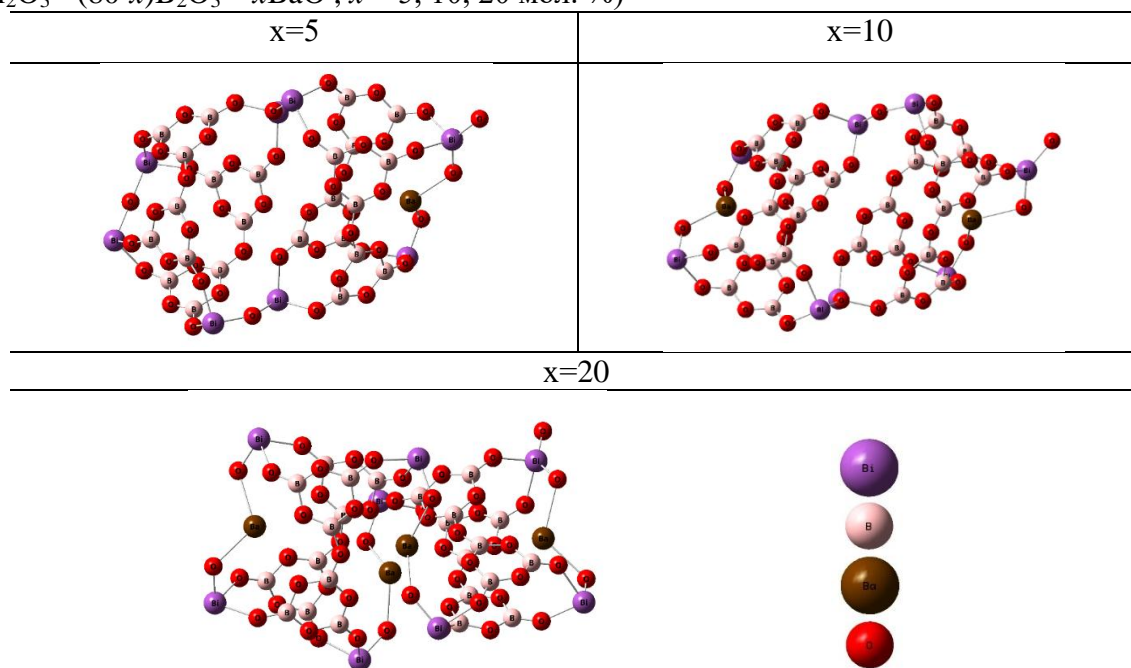
Балуева К.В.¹, Плехович А.Д.¹, Куткин А.М.¹, Плехович С.Д.^{1,2}, Будруев А.В.², Комшина М.Е.¹, Шумовская К.Ф.¹

¹ Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых Российской академии наук, Нижний Новгород

² Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
balueva@ihps-nnov.ru

Объект исследования – синтезированные ультрадисперсные висмут барий боратные стекла $20\text{Bi}_2\text{O}_3-x\text{BaO}-(80-x)\text{V}_2\text{O}_5$, $x = 5, 10, 20$ мол. % BaO, перспективные для получения методом селективного лазерного спекания функциональных стеклокристаллов, в частности, на основе алюмоиттриевого граната. ДСК анализ полученного шихтового материала зафиксировал их стеклообразное состояние при температурах 450–475 °С [1]. Стекло в форме ультрадисперсных частиц позволило использовать так называемое кластерное приближение в квантово-химическом исследовании геометрической и электронной структуры стекол методом DFT/UB3LYP/LanL2DZ (Табл.1). Рассчитанные ИК спектры поглощения сопоставлены с экспериментальными спектрами полученных дисперсных образцов.

Таблица 1. Рассчитанные пространственные структуры стекол исследуемого состава ($20\text{Bi}_2\text{O}_3 - (80-x)\text{V}_2\text{O}_5 - x\text{BaO}$, $x = 5, 10, 20$ мол. %)



Прекурсор для формирования стекол $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5-\text{BaO}$ получали растворением $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, H_3VO_4 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ квалификации ОСЧ в бидистиллированной воде в заданном мольном соотношении, что обеспечивало гомогенизацию компонентов на молекулярном уровне. Подготовленную жидкую смесь компонентов после интенсивного перемешивания направляли в оригинальную лабораторную установку, сочетающую последовательные зоны ультразвукового распыления, реакционно-термического превращения жидкофазной аэрозоли в ультрадисперсную стеклообразующую шихту и зону её электростатического улавливания и компактирования в термостатированной коаксиально цилиндрической камере. Получаемая

таким способом шихта требуемого состава позволяет избежать введения дополнительных поверхностных и примесных дефектов – потенциальных центров кристаллизации стекол.

Рассчитанные ИК – спектры исследуемых образцов стекол в сопоставлении с зарегистрированными приведены на рис. 1, 2

Для оптимизированных по минимуму потенциальной энергии структур исследуемых стекол проведен расчет возбужденных состояний методом TD-SCF/DFT/B3Lyp/LanL2DZ.

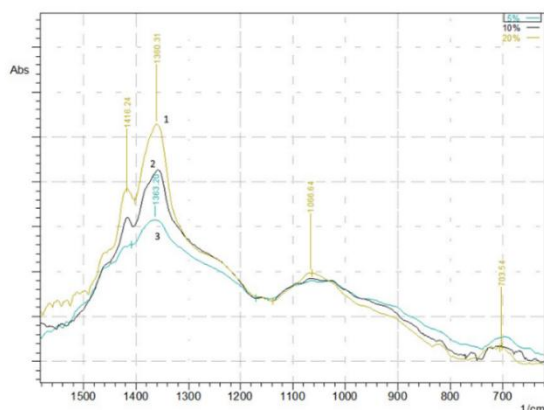


Рис. 1. Экспериментальные ИК-спектры поглощения стекол $20\text{Bi}_2\text{O}_3 - (80-x)\text{B}_2\text{O}_3 - x\text{BaO}$, x : 1 – 20, 2 – 10, 3 – 5, мол. %.

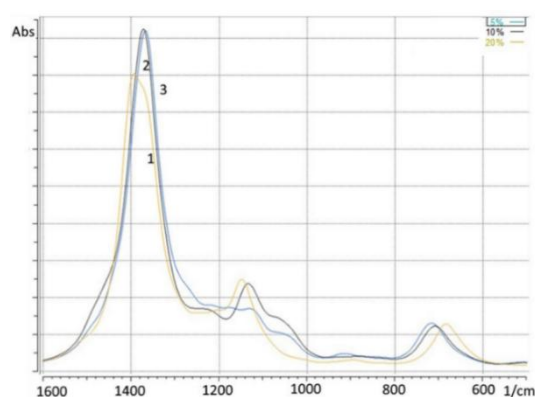


Рис. 2. ИК-спектры стекол $20\text{Bi}_2\text{O}_3 - (80-x)\text{B}_2\text{O}_3 - x\text{BaO}$, вычисленные по структурам, приведенным в таблице 1, при x : 1 – 20, 2 – 10, 3 – 5, мол. %.

Результаты приведены в табл. 2

Таблица 2. Энергия переходов и длина волны поглощения

Энергетический переход	Энергия перехода, эВ	Длина волны поглощения, нм
$x=5: 20\text{Bi}_2\text{O}_3 - 75\text{B}_2\text{O}_3 - 5\text{BaO}$		
S_0-S_3	3.09	401
S_0-S_4	3.23	384
S_0-S_5	3.27	379
S_0-S_6	3.32	374
$x=10: 20\text{Bi}_2\text{O}_3 - 70\text{B}_2\text{O}_3 - 10\text{BaO}$		
S_0-S_3	3.13	396
S_0-S_4	3.26	380
S_0-S_5	3.30	376
S_0-S_6	3.35	371
$x=20: 20\text{Bi}_2\text{O}_3 - 60\text{B}_2\text{O}_3 - 20\text{BaO}$		
S_0-S_6	3.05	406
S_0-S_{12}	3.22	385

Методом минимизации энергии Гиббса определены условия образования кристаллических фаз из стеклообразующей ультрадисперсной шихты. Согласно полученным результатам, рекомендуемый режим ее термической обработки при получении функциональных стеклокристаллов не должен быть ниже ~ 750 К.

Работа поддержана Российским Научным Фондом (РНФ), грант № 20-73-10110, <https://rscf.ru/en/project/20-73-10110/>.

Список литературы

1. J. Non-Cryst. Solids. 2022, 588, 121629, doi: 10.1016/j.jnoncrsol.2022.121629.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И АНАЛИЗ БИОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ДИФЕНИЛАМИНХЛОРАРСИНА

Балхаева К.С.

ФГБОУ ВО «Астраханский государственный университет имени В. Н. Татищева»,
г. Астрахань

E-mail: balkhayeva04@mail.ru

В настоящее время, в разных уголках нашей планеты происходят катастрофические события, направленные против всего человечества и объектов окружающей среды, отголоски последствий которых будут на себе ощущать будущие поколения. В первую очередь, речь идет о целенаправленном, а порой и попустительском, бесконтрольном использовании боевых отравляющих веществ [1-3]. Данные вещества могут оказывать неблагоприятные воздействия на здоровье человека, вызывать серьезные генетические мутации, а также, запускать каскад иммунных заболеваний и многое другое.

В качестве объекта исследования в работе над вычислительным практикумом, было выбрано вещество $C_{12}H_9AsClN$ – дифениламинхлорарсин (адамсит), относящееся к классу органических мышьяковистых соединений, см. рисунок 1.

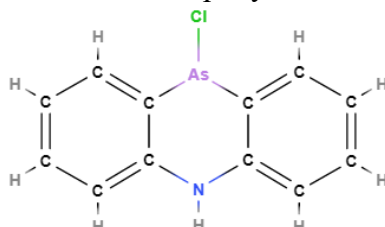


Рисунок 1. Структура адамсита

Данное вещество является боевым отравляющим веществом. Реакция организма на адамсит проявляется в виде чихания, проявления кашля, более за грудиной, а также, сильной и неконтролируемой рвоты. При небольших концентрациях (дозах) последствия исчезают спустя полчаса, не требуя незамедлительной медицинской помощи. Однако, большие дозы могут вызвать серьёзные заболевания и привести к летальному исходу. Выпускается в виде аэрозолей для подавления несанкционированных митингов, волнений в обществе [4].

Адамсит оказался слабым токсикантом в качестве боевого оружия, однако, опасным при его применении против гражданских лиц. В 1930-х годах в Западных странах его использование против населения было запрещено. Связь с расплавленным веществом может вызвать тяжелые ожоги кожи и глаз. Необходимо избегать любого контакта с кожей [5-7]. При пожаре могут выделяться раздражающие, токсичные газы. Соединение представлено в виде кристаллического порошка жёлтого/светло-зелёного цвета с кристаллами ромбической формы. Температура кипения достигает $410\text{ }^{\circ}\text{C}$, температура плавления – $195\text{ }^{\circ}\text{C}$, в воде нерастворим, слабо растворяется в бензоле, кислоте и четырёххлористом углероде. Вызывает коррозию железа, бронзы и латуни. Без запаха.

Необходимо отметить, что мышьяк, входящий в состав структуры и его метаболиты нарушают синтез АТФ через несколько механизмов. В цикле лимонной кислоты мышьяк ингибирует пируватдегидрогеназу и, конкурируя с фосфатом, препятствует процессу окислительного фосфорилирования, что приводит к снижению уровня NAD^{+} и нарушению митохондриального дыхания [8-10]. Кроме того, увеличивается выработка пероксида водорода, что может способствовать образованию активных форм кислорода и окислительному стрессу. Канцерогенное действие мышьяка связано с его связыванием с белком тубулином, из которого построены микротрубочки, что может вызывать анеуплоидию, полиплоидию и остановку митоза.

Связывание других белков-мишеней мышьяка также может приводить к изменению активности ферментов, отвечающих за репарацию ДНК, изменению паттернов метилирования

ДНК и клеточной пролиферации. Более детальная и расширенная информация представлена в базе данных PUBCHEM [11] и CHEMSPIDER [12].

В работе использовали вычислительную программу МОРАС 2016 [13]. Основные структурные и энергетические параметры были вычислены в рамках параметризованного полуэмпирического метода PM7. Применение в работе алгоритма оптимизации (поиска минимума энергии) позволило установить наиболее удачную конформацию молекулы, для которой были вычислены частоты валентных колебаний и рассчитаны термодинамические параметры при различных температурах (273K, 298K, 318K).

В результате, получены следующие структурные параметры: длина химической связи As–Cl составляет 2,253Å; за счет включения в состав кольца As длина химической связи As–C_{ар} сокращается до 1,918Å; N–H соответствует 1,019Å; C_{ар}–C_{ар} составляет 1,408Å. Валентные углы имеют следующие значения: ∠ClAsC_{ар} – 96,137°, ∠AsC_{ар}C_{ар} составляет 122,929°, ∠H₁NC_{ар} – 116,290°, ∠C_{ар}C_{ар}N 124,103°, ∠C_{ар}C_{ар}C_{ар} 121,742° и торсионные углы: ∠ClAsC_{ар}C_{ар} составляет 88,702°, ∠AsC_{ар}C_{ар}N 4,183°, ∠C_{ар}–C_{ар}NH₁ -177,357° и ∠C_{ар}C_{ар}C_{ар}–H₃ – 179,985°. Полученные результаты не противоречат результатам рентгеноструктурного анализа.

Точечные заряды на атомах были вычислены по Малликену (а.е. заряда): q(Cl) -0,271 а.е.з., q(As) 0,366 а.е.з., q(C_{ар}) -0,283 а.е.з. в орто-положении, q(C_{ар}) в пара-положении 0,296 а.е.з., q(N) -0,481 а.е.з., q(H₁) в орто-положении атома углерода составляет 0,315 а.е.з и q(H₃) пара-положении атома углерода составляет 0,157 а.е.з. Дипольный момент молекулы равен 3,412 Дебай, что свидетельствует о поляризации связей и высокой растворимости в воде.

В таблицу 2 вынесены дополнительные параметры, полученные в результате квантово-химических расчетов, а также, QSAR-скрининга с использованием ресурсов ADMETlab 2.0 и PROTOX 3.0 [14-16].

Таблица 2. Энергетические параметры молекулы дифениламинхлорарсина

S _{cosmo} , 239,10 Å ²			энергии граничных МО, E _{МО} , эВ			количество связывающих МО 37			
V _{cosmo} , 262,40 Å ³			ВЗМО -8,435		НСМО -1,179		величина энергетической щели, ΔE, эВ 7,256		
			H _f , 220,21 кДж/моль						
nHA 1			nHD 1		nRot 0		miLogP (molinspiration.com) 3,75		
nHet 3			TPSA 12,03 Å ²		LD ₅₀ , 1,120 г/кг (белая крыса)		Клиренс (CL) 1,708 мл/мин/кг		
ГЭБ-барьер, 89%					LD ₅₀ фосген 0,725 г/кг		Нейротоксин, 82%		
Активен в отношении цитохромов: CYP1A2, CYP2C19, CYP2C9									
частоты колебаний функциональных групп, см ⁻¹									
квантово-механические вычисления						экспериментальные (справочные)			
валентные – V _s , V _{as}									
C _{ap} ≡C _{ap} 1679,40, 1598.43; 1555,76, 1509,79; 1451,94			C _{ap} –H 2772,92, 2768,71; 2766,67			C _{ap} ≡C _{ap} ~1600, ~1580, ~1500, ~1450		C _{ap} –H 3100...3000	
C _{7,10} –N 1341,42			C _{ap} –H 848,13; 816,62			C–N 1360...1280		C _{ap} –H 900...675, о-дизамещённые 700...735	
вторичный N–H 2772,92; 2757,72			вторичный N–H 1598,43			вторичный N–H 3350-3200		вторичный N–H 1650-1550	
энтальпия, кДж/моль			энтропия, кДж/(моль·K)			изобарно-изотермический потенциал, кДж/моль			
273K	298K	318K	273K	298K	318K	273K	298K	318K	
31.370	36.503	40.874	0.470	0.488	0.502	-96.885	-108.862	-118.731	

Предварительный анализ табличных данных позволяет сделать следующие выводы:

1. Значение топологической полярной площади поверхности (TPSA) дает представление о полярности соединения, тем самым фиксируется растворимость в липидах. Зачастую наблюдается закономерность с ростом количества функциональных групп, содержащих атомы азота и кислорода, которые придают полярность и увеличивают значение TPSA. При этом, соединения с высокими показателями TPSA меньше растворимы в липидах и, как правило, менее интенсивно и медленнее абсорбируются через клеточные мембраны из ЖКТ в кровоток.
2. Высокие значения коэффициента липофильности ($miLogP$) свидетельствуют о высоком химическом сродстве к органическому растворителю (октанолу).
3. Невысокие значения клиренса (CL) позволяют сделать заключение о том, что данное соединение медленно выводится из организма и преимущественно через почки.
4. Небольшие размеры, полярность и конформационная жесткость молекулы способствуют прохождению вещества через гематоэнцефалический барьер ($ГЭБ$) в головном мозге, осуществляющий активное взаимодействие между кровотоком и ЦНС.
5. Соединение также классифицируется как нейротоксин с высокой вероятностью (82%).

Полуэмпирический PM7-метод вполне хорошо воспроизводит значения частот валентных колебаний в структуре дифениламинхлорарсина, наблюдаются отклонения в диапазоне ошибки. В результате, были вычислены термодинамические параметры, которые понадобятся в дальнейших исследованиях при моделировании межмолекулярных контактов в системе взаимодействия «токсин – мишень белка». Установление энергетики процессов позволит сформировать выводы о потенциальных мишенях в белковых системах, а также, спрогнозировать антитоды к данному виду боевого отравляющего вещества.

Список литературы

1. Конвенция о запрещении разработки, производства, накопления и применения химического оружия и о его уничтожении https://www.opcw.org/sites/default/files/documents/CWC/CWC_ru.pdf
2. Новостная лента от 28.05.2024 https://www.1tv.ru/news/2024-05-28/477543-minoborony_rf_soobschilo_o_primenenii_vsu_zapreshennyh_otravlyayuschih_veschestv
3. Stefano Costanzi, Charlotte K. Slavick, Brent O. Hutcheson, Gregory D. Koblentz, Richard T. Cupitt // Correction to “Lists of Chemical Warfare Agents and Precursors from International Nonproliferation Frameworks: Structural Annotation and Chemical Fingerprint Analysis” - J. Chem. Inf. Model. 2023, 63, 1, 406.
4. Niemikoski H, Söderström M, Vanninen P. Detection of Chemical Warfare Agent-Related Phenylarsenic Compounds in Marine Biota Samples by LC-HESI/MS/MS. Anal Chem. 2017 Oct 17;89(20):11129-11134. doi: 10.1021/acs.analchem.7b03429. Epub 2017 Sep 25. PMID: 28877433.
5. The Emergency Response Safety and Health Database (ERSH-DB) https://www.cdc.gov/niosh/ershdb/EmergencyResponseCard_29750017.html
6. Czub M, Nawala J, Popiel S, Brzeziński T, Maszczyk P, Sanderson H, Maser E, Gordon D, Dziedzic D, Dawidziuk B, Pijanowska J, Fabisiak J, Szubska M, Lang T, Vanninen P, Niemikoski H, Missiaen T, Lehtonen KK, Beldowski J, Kotwicki L. Acute aquatic toxicity of arsenic-based chemical warfare agents to *Daphnia magna*. Aquat Toxicol. 2021 Jan;230:105693. doi: 10.1016/j.aquatox.2020.105693. Epub 2020 Nov 25. PMID: 33310671.
7. National Center for Biotechnology Information (2024). PubChem Compound Summary for CID 11362, 10-Chloro-5,10-dihydrophenarsazine. Retrieved October 1, 2024 from https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/10-Chloro-5_10-dihydrophenarsazine.
8. <https://cameochemicals.noaa.gov/chemical/3305>
9. Франке З. Химия отравляющих веществ. - М.: Химия, 1973, т. 2, с. 100.

10. Kitchin KT, Wallace K: Therole ofprotein binding of trivalentarsenicals in arsenic carcinogenesis and toxicity. J Inorg Biochem. 2008 Mar;102(3):532-9. doi: 10.1016/j.jinorgbio.2007.10.021. Epub 2007 Nov 22. PMID:18164070
11. PUBCHEM <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/11362>
12. CHEMSPIDER <https://legacy.chemspider.com/Chemical-Structure.10884.html?rid=275846d0-38bb-414a-bf4d-d2fdef6bb822>
13. МОРАС 2016 <http://openморас.net/МОРАС2016.html>
14. Старикова А.А., Цибизова А.А., Золотарева Н.В., Мережкина Д.В., Озеров А.А., Самотруева М.А. Новые производные хиназолинона как объект при поиске веществ, проявляющих мультитаргетный эффект / Сибирский научный медицинский журнал. 2024. Т. 44. № 1. С. 155-171.
15. ADMETlab 2.0 <https://admetmesh.scbdd.com/>
16. PROTOX 3.0 <https://tox.charite.de/protox3>

ЭТИ КОВАРНЫЕ ОБРАТНЫЕ ЗАДАЧИ, ИЛИ НАСКОЛЬКО ВЕРНЫ НАШИ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПОТЕНЦИАЛАХ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ

Батаев В.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет, Москва, Россия
bataevva@my.msu.ru

При анализе экспериментальных исследований строения и конформационной динамики нежестких молекул на основе различных вариантов методов электронно-колебательно-вращательной спектроскопии следует различать результаты двух типов. К первому типу относятся энергии и интенсивности переходов молекулярной системы. Эти величины являются результатом непосредственных экспериментальных измерений. Ко второму типу относятся выводы о структуре молекулы и оценки формы поверхности потенциальной энергии (например, барьеры конформационных переходов). Последние являются результатами решения обратных задач, основанных на приближениях разного уровня строгости.

Обратные задачи часто бывают некорректно поставлены и неустойчивы по отношению к ошибкам экспериментального определения исходных данных. Поэтому вопрос о надежности экспериментальной информации о строении и свойствах молекулярных систем, получаемой из данных колебательной спектроскопии, часто остается открытым.

В докладе на примере различных молекулярных систем с внутренним вращением автор сравнивает результаты решения прямой и обратной задач. Качественный анализ результатов показывает, что для хорошо описываемого одной локальной естественной координатой внутреннего вращения обратные задачи часто устойчивы. Сложный характер внутреннего вращения может приводить к неустойчивости обратной задачи и, что интересно, систематическим ошибкам для близких по строению систем. Показано, что для ароматических альдегидов наблюдается заметное различие в высоте барьера между данными колебательной спектроскопии и квантово-химического расчета (барьеры, определенные по спектральным данным, обычно ниже).

В докладе на большом числе примеров автор обсуждает способы диагностики сложного характера внутреннего вращения, различные типы взаимосвязи других колебаний с внутренним вращением, роль колебательной кинетической энергии.

ВЛИЯНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ НА ФОТОФИЗИКУ МОДИФИЦИРОВАННОГО ХРОМОФОРНОГО АНИОНА GFP

Белецан О.Б., Боченкова А.В.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

ol.beletsan2015@yandex.ru

Зеленый флуоресцентный белок (GFP) является незаменимым инструментом в молекулярной и клеточной биологии благодаря его высокому квантовому выходу флуоресценции в анионной форме. Однако громоздкая структура белка не только ограничивает разрешение методов визуализации, но и может влиять на наблюдаемые клеточные процессы. Интенсивность флуоресценции уменьшается при комнатной температуре, когда хромофор GFP извлекается из белкового окружения из-за гораздо более быстрой внутренней конверсии, которая происходит в пикосекундном масштабе времени через коническое пересечение возбужденного и основного электронного состояния. Известно, что за внутреннюю конверсию отвечает внутримолекулярное вращение вокруг одинарных и двойных связей в мостиковом фрагменте хромофора. Таким образом, возможно, что структурные изменения, которые предотвращают скручивание виниловых связей, могут позволить изолированному хромофору флуоресцировать при комнатной температуре, предотвращая внутреннюю конверсию. Добавление гидроксильной группы в орто-положение фенольного кольца хромофора ингибирует скручивание поперек этих связей за счет образования внутримолекулярной водородной связи, что приводит к увеличению квантового выхода флуоресценции. Используя спектроскопию действия при резонансно-усиленной многофотонной ионизации биологических хромофоров в газовой фазе при криогенных температурах с временным разрешением в сочетании с расчетами *ab initio* высокого уровня, мы предоставили прямые доказательства влияния водородных связей на фотоотклик модифицированного депротонированного хромофора GFP – *opDHBDI*⁻.

Применяя многоконфигурационную квазивырожденную теорию возмущения второго порядка XMCQDPT2/SA(2)-CASSCF(14,13)/(aug)-cc-pVDZ мы рассчитали потенциал внутреннего вращения вокруг одинарной и двойной связей хромофора в основном и первом электронно-возбужденном состоянии. На поверхности первого возбужденного электронного состояния найдены множественные минимумы и переходные состояния между ними, связанные с разрывом водородной связи. Вертикальные переходы из *cis*- и *trans*-конформеров в S_0 соответствуют заселению переходных состояний в S_1 , а вращение вокруг одинарной связи становится высокоактивным при переходе S_0/S_1 . Вращательные уровни и соответствующие им волновые функции вычислены при использовании ангармонических периодических потенциалов в S_0 и S_1 . Спектр поглощения был рассчитан с использованием модели линейной связи с учетом явно ангармонической моды. Смоделированный профиль поглощения S_0/S_1 используется для интерпретации колебательно-разрешенных спектров действия, полученных экспериментально при криогенных температурах. Показано, что наиболее интенсивный переход сильно сдвинут в синюю область и соответствует вертикальному переходу *cis*-конформера.

Найдено три типа высоколежащих конических пересечений между состояниями S_1 и S_0 , два из которых доступны из *cis*-конформера и одно из *trans*-конформера. Самое низкоэнергетическое коническое пересечение между состояниями S_1 и S_0 лежит на 0,2 эВ выше *cis*-конформера в S_1 в отличие от такового в немодифицированном хромофоре. Обсуждается влияние конических пересечений на каналы распада возбужденного состояния модифицированного хромофора, а также на время жизни его в возбужденном состоянии, которое, как обнаружено, сильно зависит от длины волны возбуждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №22-13-00126) с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвы-

ХІ Всероссийская молодежная школа-конференция «Квантово-химические расчеты:
структура и реакционная способность органических и неорганических молекул»

сокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова, а также вычислительного кластера лаборатории квантовой фотодинамики, закупленного по программе развития МГУ имени М.В. Ломоносова приводятся курсивом после основного текста перед списком литературы.

ОЦЕНКА НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ, ПОТЕНЦИАЛЬНО ПРИМЕНИМЫХ ДЛЯ ИНГИБИРОВАНИЯ БЕЛКА SOS1 С ПОМОЩЬЮ МЕТОДОВ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Беликова А.А., Кованова М.А., Белова Н.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет
aa_belikova@mail.ru

RAS – семейство мембраносвязанных белков, которые являются важными звеньями в передаче молекулярных сигналов внутри клетки. Основная роль данных белков состоит в регуляции клеточных делений, однако некоторые мутации приводят к их постоянной активации, что, в свою очередь, способствует росту, метастазированию злокачественной опухоли.

Из литературы [1,2] известно, что в физиологических условиях передача сигнала катализируется двумя факторами обмена гуаниновых нуклеотидов, известными как SOS1 и SOS2 (son of sevenless). Так, SOS1 является одним из элементов RAS-RAF-MEK-ERK каскада, который способствует активации белков RAS путем стимуляции перехода ГДФ (гуанозиндифосфатазы) в ГТФ (гуанозинтрифосфатазу) и посылает клетке сигнал к делению. Путем инактивации молекулы SOS1 можно снизить частоту активации RAS и, соответственно, уменьшить количество таких сигналов.

Патентный поиск позволил выявить ряд перспективных структур, которые могли бы выступать в качестве ингибиторов SOS1 [3] (рисунок 1). Однако несмотря на имеющуюся в литературе информацию по IC_{50} (концентрация полумаксимального ингибирования) для данных соединений, наблюдается недостаточность или полное отсутствие данных, позволяющих охарактеризовать структурные особенности и электронное строение лигандов.

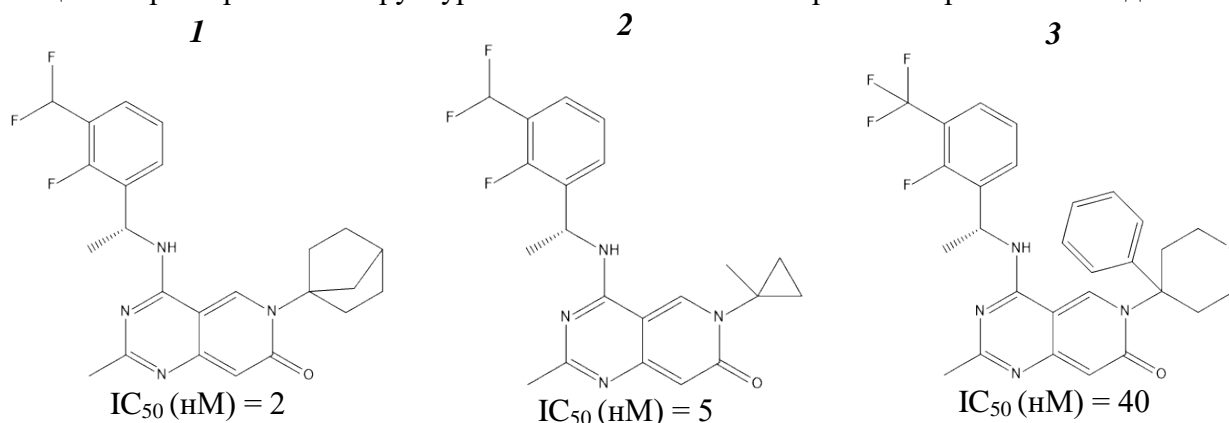


Рисунок 1. Структура соединений **1-3**

В работе проведена сравнительная оценка биологической активности **1-3** в соответствии с правилами Липински [4]. Оценка ADME-фильтров, а именно: липофильность (LIPO), размер молекулы (SIZE), полярность (POLAR), растворимость (INSOLU), насыщенность (INSATU) и гибкость (FLEX) проводилась с использованием ресурса SwissADME [5]. Совокупность данных дескрипторов образует шестиугольник. Согласно данным, представленным на рисунке 2, можно сказать, что все представленные соединения имеют приемлемый профиль биологической активности (все свойства находятся строго в закрашенной области) за исключением молекулярной массы соединения **3**, что может объяснять его меньшую активность (большее значение IC_{50}) по сравнению с соединениями **1** и **2**.

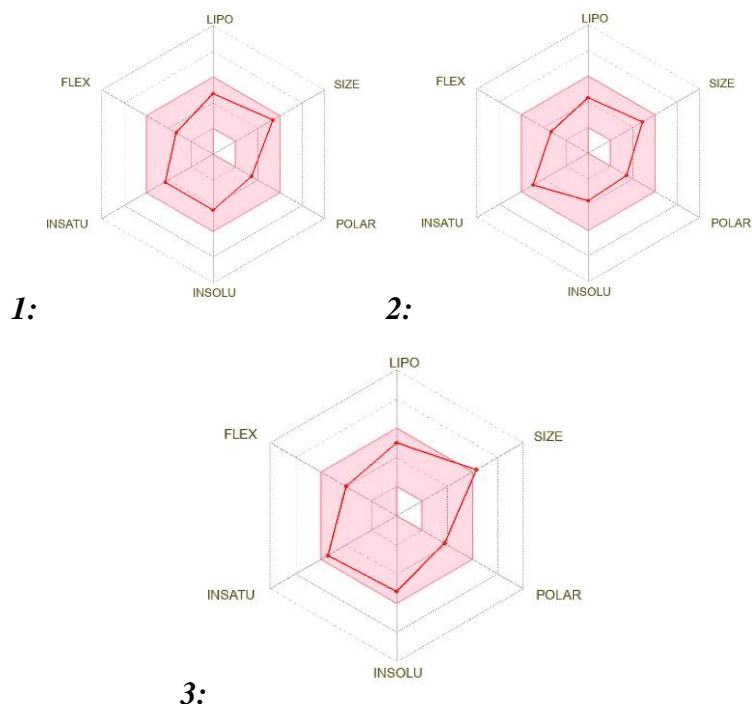


Рисунок 2. Профили биологической активности соединений **1-3**

Оптимизация геометрии соединений **1-3** выполнена с использованием пакета GAUSSIAN 03 [6] в рамках теории функционала электронной плотности (DFT) в варианте B3LYP [7–9]. Во всех расчетах использовался базис 6-31G [10,11], дополненный поляризационными функциями [12]. Структуры, представленные на рисунке 3, являются min на поверхности потенциальной энергии, что доказано отсутствием мнимых частот колебаний.

Анализ геометрии строения показывает, что боковой заместитель с бензольным кольцом располагается в плоскости, перпендикулярной плоскости основного кольца во всех случаях, однако торсионный угол поворота различается. Для соединения **1** торсионный угол 1-7-9-10 составляет $149,972^\circ$, для соединения **2** угол 5-7-9-14 – $86,584^\circ$, для соединения **3** угол 9-12-14-15 – $128,758^\circ$ (рисунок 3).

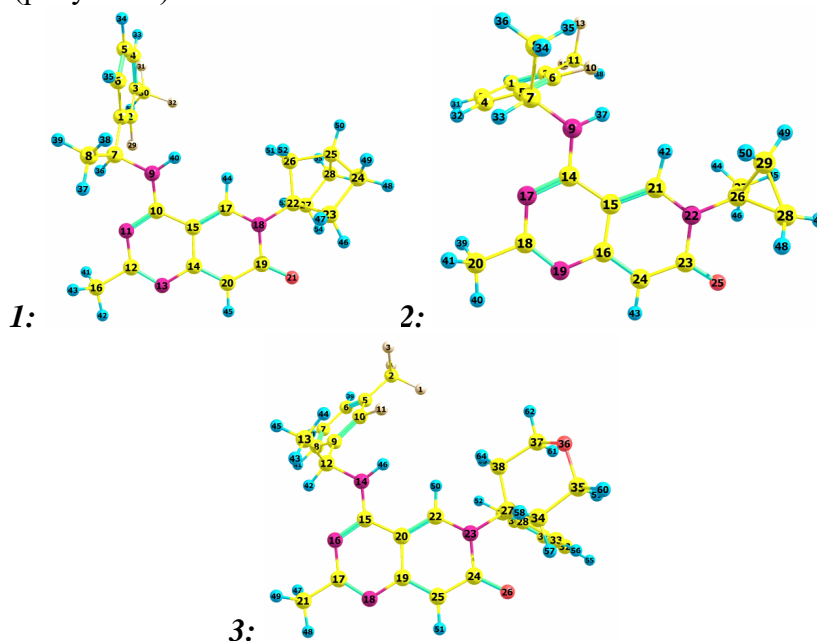


Рисунок 3. Оптимальная геометрия соединений **1-3**

В ходе анализа полученных геометрических данных также было замечено, что ипсо-угол C-N-C уменьшается в ряду соединений **2-1-3**, аналогичным образом увеличивается и длина связи N-C заместителя (рисунок 3), что может говорить об увеличении электронодонорного характера заместителей в ряду **2-1-3**. Данное предположение также подтверждается увеличением отрицательного заряда на атоме азота. Это может объяснять значения активностей соединений. Увеличение длины связи у бокового заместителя может вызывать геометрические трудности при встраивании молекулы в карман связывания белка SOS1, а повышение электронной плотности в остовой части молекулы может приводить к более сильным донорно-акцепторным взаимодействиям с белком, что, в свою очередь, отрицательно сказывается на активности. Заряды на атомах и длины связей в остальных частях молекулы не подвергаются серьезному изменению в ряду **2-1-3**.

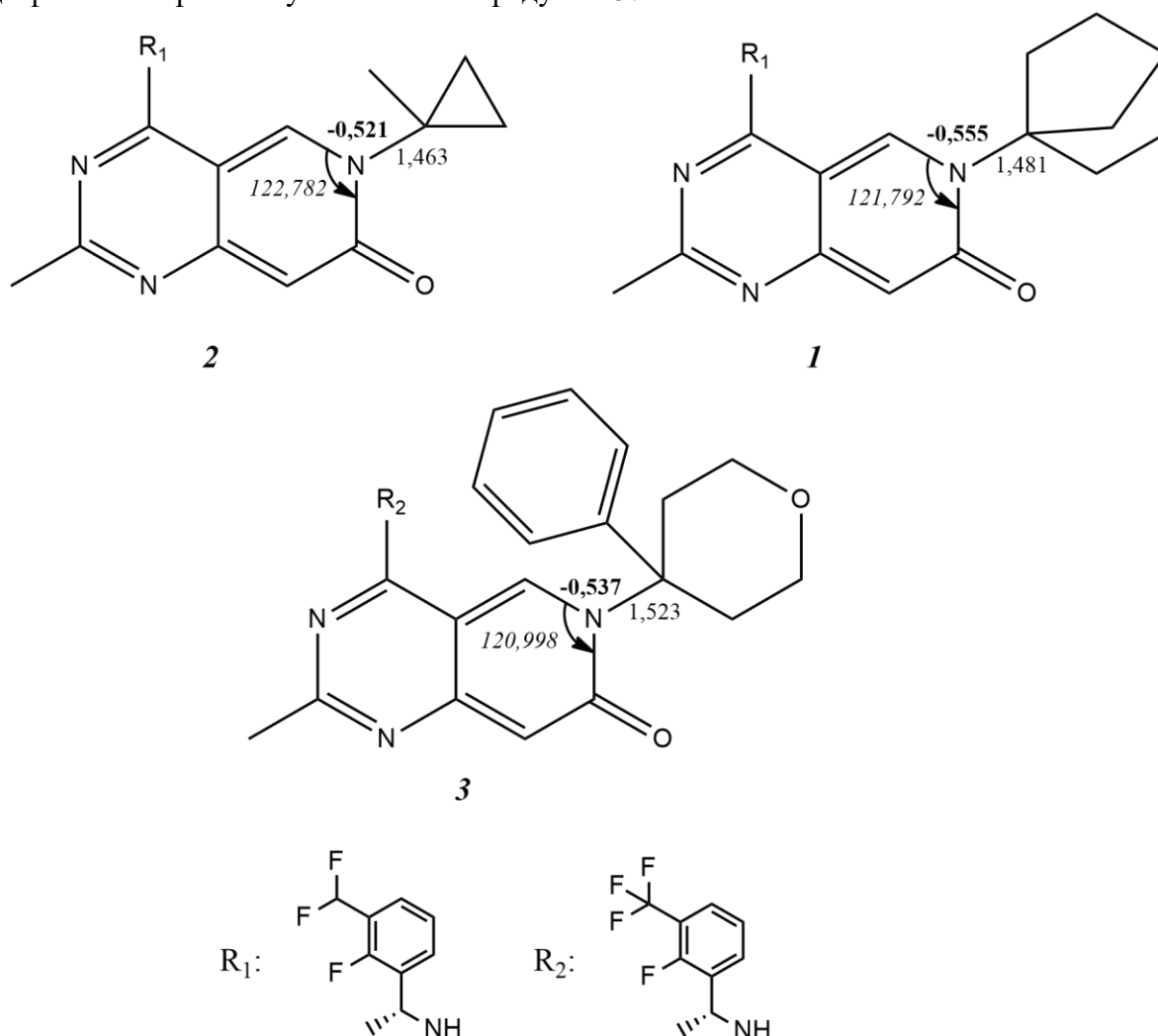


Рисунок 3. Геометрические параметры соединений **1-3**

Для оценки стерических свойств заместителей проводили анализ изменения барьера вращения для соединений **1** и **2** (рисунок 4). Энергия конформаций при изменении торсионных углов $\tau_1 = 1-7-9-10$ (соединение **1**) и $\tau_2 = 5-7-9-14$ рассматривалась с шагом по τ 30° в приближении HF/3-21G.

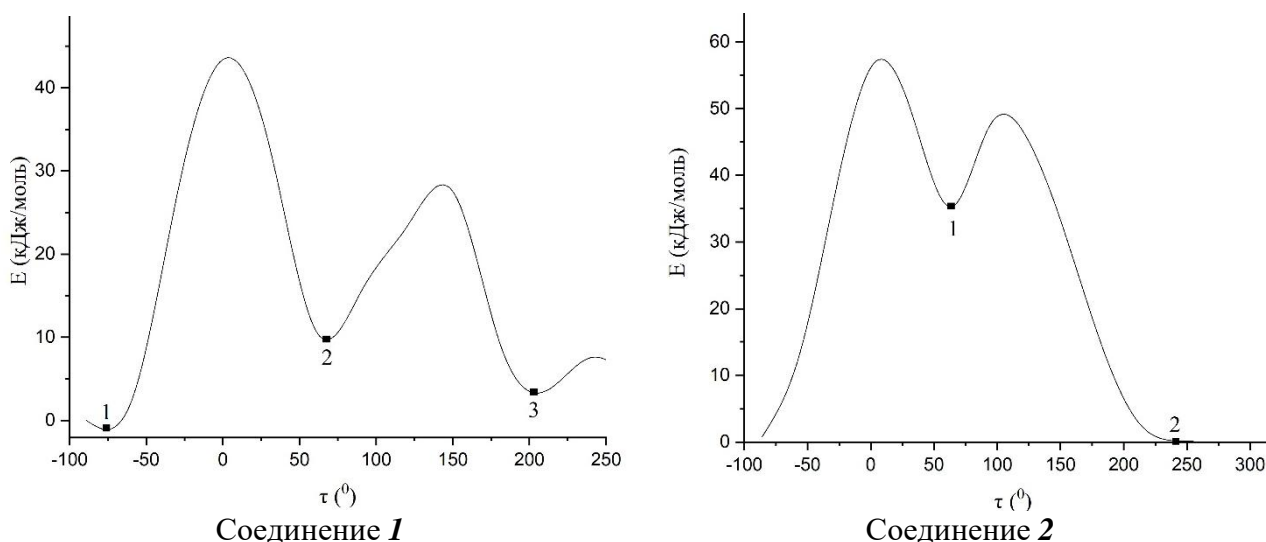


Рисунок 4. Кривые вращения соединений 1, 2

Высокие барьеры вращения говорят о стерических затруднениях при изменении основной конформации молекулы за счет поворота вокруг связи C-N.

Список литературы:

1. Eur. J. Med. Chem. 2023, 261, 115828, doi:10.1016/j.ejmech.2023.115828.
2. Eur. J. Med. Chem. 2023, 66, 4324, doi:10.1021/acs.jmedchem.2c01631.
3. Patent № 17209865.9 EP, C07D 471/04 (2006.01), C07D 453/02 (2006.01), A61K 31/519 (2006.01), C07D 519/00 (2006.01), A61P 35/00 (2006.01). Novel benzylamino substituted pyridopyrimidinones and derivatives as SOS1 inhibitors : № 2018390927 : filing 20.12.2018 : published 27.06.2019 / Ramharter J., Kofink C., Stadtmueller H., Wunberg T., Hofmann M.H., Baum A., Gmachl M., Rudolph D.I., Savarese F., Ostermeier M., Frank M., Gille A., Goepper S., Santagostino M., Wippich J. – 245 p.
4. Adv. Drug Deliv. Rev. 2001, 46, 3, doi:10.1016/s0169-409x(00)00129-0.
5. SwissADME [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.swissadme.ch/> (дата обращения 08.09.24)
6. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 03, Revision B.03 – Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
7. Phys. Rev. A. 1988, 38, 3098, doi:10.1103/PhysRevA.38.3098.
8. J. Phys. Chem. 1994, 98, 11623, doi:10.1021/j100096a001.
9. J. Phys. Chem. 1997, 268, 345, doi:10.1021/jp970546g.
10. J. Chem. Phys. 1972, 56, 2257, doi:10.1063/1.1677527.
11. J. Chem. Phys. 1975, 62, 2921, doi:10.1063/1.430801.
12. Theor. Chim. Acta. 1973, 28, 213, doi:10.1007/bf00533485.

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ПРИСОЕДИНЕНИЯ TMSCl К ТИОХРОНОМ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДОВ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ХИМИИ

Бетехтин А.А.^{1,2}

¹ Университет ИТМО, Санкт-Петербург

² Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва
work.betekhtin@gmail.com

Область синтетической органической химии претерпела революцию благодаря разработке надежных методик образования углерод-углеродных связей. Среди них мощным инструментом стало 1,4-конъюгатное присоединение металлоорганических реагентов, в частности реагентов Гриньяра.

Одна из областей, которая привлекает значительное внимание, - катализируемое медью сопряженное присоединение к тioxрононам. Тioxрононы, серосодержащие гетероциклические соединения, были менее изучены по сравнению с их кислородсодержащими аналогами. Однако в последнее время они вызывают повышенный интерес благодаря своей богатой биологической активности и широкому применению в фармацевтике, агрохимии и материаловедении.

Цель данного исследования - глубже изучить механизм катализируемого медью сопряженного присоединения тioxрононов с помощью расчетов по теории функционала плотности (DFT).

В 2023 году группа учёных опубликовала обзорную статью, посвящённую последним достижениям в области медь-катализируемого присоединения реагентов Гриньяра к тioxрононам. Результаты исследования были опубликованы в журнале *Catalysts* [1].

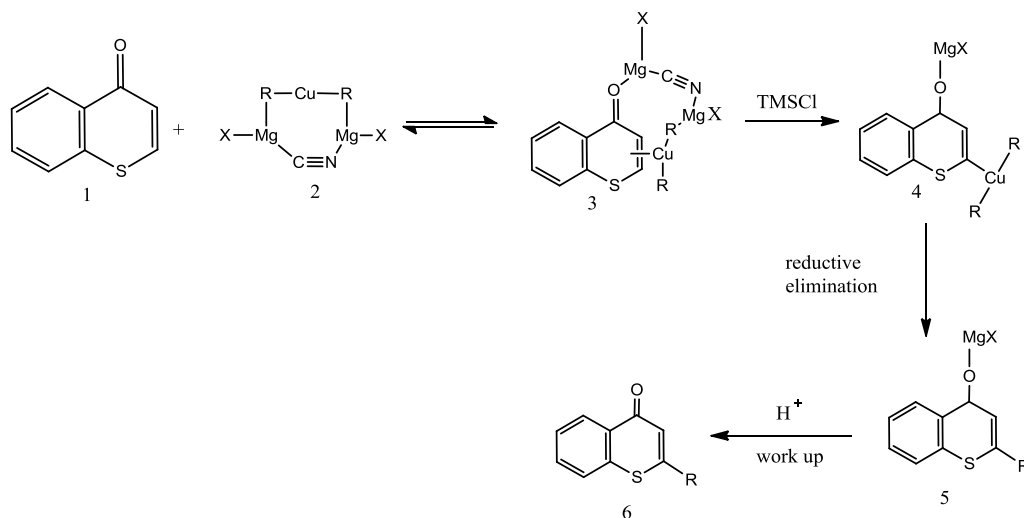


Рис. 1 - Роль TMSCl в сопряженном присоединении реактивов Гриньяра к тioxрононам.

Основываясь на важности тioxрононов и на малой изученности серосодержащих циклов, я решил смоделировать механизм каждой реакции из цепочки реакций (рис. 1) методами DFT.

Для моделирования я использовал метод def2-SVP и уровень теории PBE0 D3BJ , которые в настоящее время наиболее часто применяются при расчётах механизмов DFT.

XI Всероссийская молодежная школа-конференция «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул»

Мы начали моделирование с реакции восстановительного элиминирования из соединения 4 в соединение 5. Однако в процессе оптимизации геометрии мы обнаружили, что соединение 4 в том виде, как оно изображено в статье, является неустойчивым — от молекулы отщепляется SiMe_3H .

Чтобы точно показать неустойчивость молекулы 4, мы провели большое количество расчётов, которые описаны в таблице 1.

Таблица 1 – Оптимизация молекулы 4

Название	Базис	Уровень теории	Геометрия молекулы	Результат
18_dec	сс-pVDZ	PBE0 D3BJ	Геометрия из статьи	Отлетает SiMe_3H
18	сс-pVDZ	PBE0 D3BJ	Геометрия из статьи с подкорректированными длинами связей	Отлетает SiMe_3H
На этом шаге я решил проверить устойчива ли молекула 6 из статьи 1995 года [2], на которую опираются авторы статьи [1]				
6	LANL2DZ	B3LYP D3BJ	Геометрия молекулы 6 из статьи 1995 года	Устойчива
18_Me3_PBE0_def2-SVP	def2-SVP	PBE0 D3BJ	Повесили метилы на медь вместо изопропилов с базисом исходной статьи	Отлетает ClSiMe_3
18_Me3_B3LYP_LANL2DZ	LANL2DZ	B3LYP D3BJ	Повесили метилы на медь вместо изопропилов, используя базис статьи 1995 года	Отлетает ClSiMe_3 и CuMe_2
18_B3LYP_LANL2DZ	LANL2DZ	B3LYP D3BJ	18 молекула с базисом статьи 1995 года	ClSiMe_3 улетел, связи O-Mg-Br разорвались
18_Me3_PBE0_DEFGRID3	сс-pVDZ	PBE0 DEFGRID3 D3BJ	Повесили метилы на медь вместо изопропилов с базисом исходной статьи	CuMe_2 улетел, ClSiMe_3 улетел
18_CuMgSiC30H53SO5BrCl_basis_Cu	def2-SVP + def2-TZVP	PBE0 D3BJ	Геометрия с 17 шага. На медь повесили TZVP	Индивидуальный базис на меди не повлиял на результат
Модификация молекулы 4 с изменением её структуры				
18_CuMgSiC31H55O5BrCl	def2-SVP	PBE0 D3BJ	Геометрия с 17 шага. Заменили S на CH_2	Сера влияла на “отлёт” ClSiMe_3 , однако он всё равно далеко улетел
18_LiCuSiC14H21SOCl	def2-SVP	PBE0 D3BJ	Геометрия с 17 шага. Заменили OMgX(THF)_4 на OLi	ClSiMe_3 улетел, еще и водород 2 связи образовал

Основываясь на статьях [3-7], мы предположили, что в молекуле 4 присутствует не группа OMgX , а группа OTMS (как показано на рисунке 2).

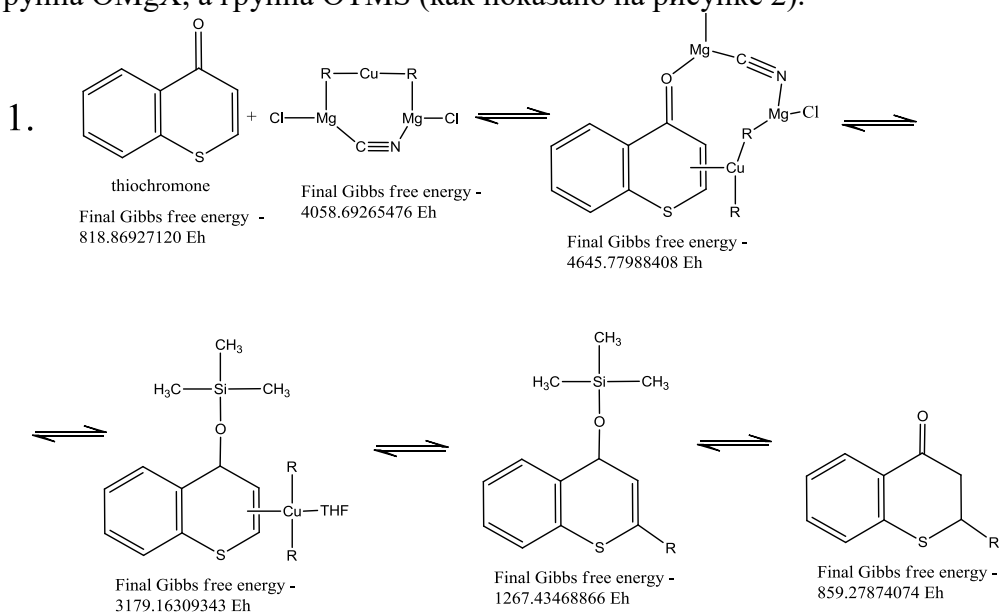


Рис. 2 – вариант 1 из гипотезы.

В рамках данной гипотезы мы оптимизировали все молекулы с 15-й по 20-ю и получили следующие значения энергии Гиббса:

Таблица 2 – Энергии Гиббса для оптимизированных молекул из варианта 1.

Молекула	Энергия Гиббса
Тиохромон (15)	818.86927120 Eh
Комплекс с медью (16)	4058.69265476 Eh
17	4645.77988408 Eh
18 (наше предположение)	3179.16309343 Eh
19_OTMS	-1267.43468866 Eh
20_variant1_isprav	-859.27874074 Eh

После многочисленных неудачных попыток найти переходное состояние для молекулы 17, а также оптимизированную геометрию для молекулы 18, поиск был прекращён. Затем мы

решили ещё раз проверить нашу гипотезу и, проведя литературный обзор [8,9], выдвинули новую гипотезу:

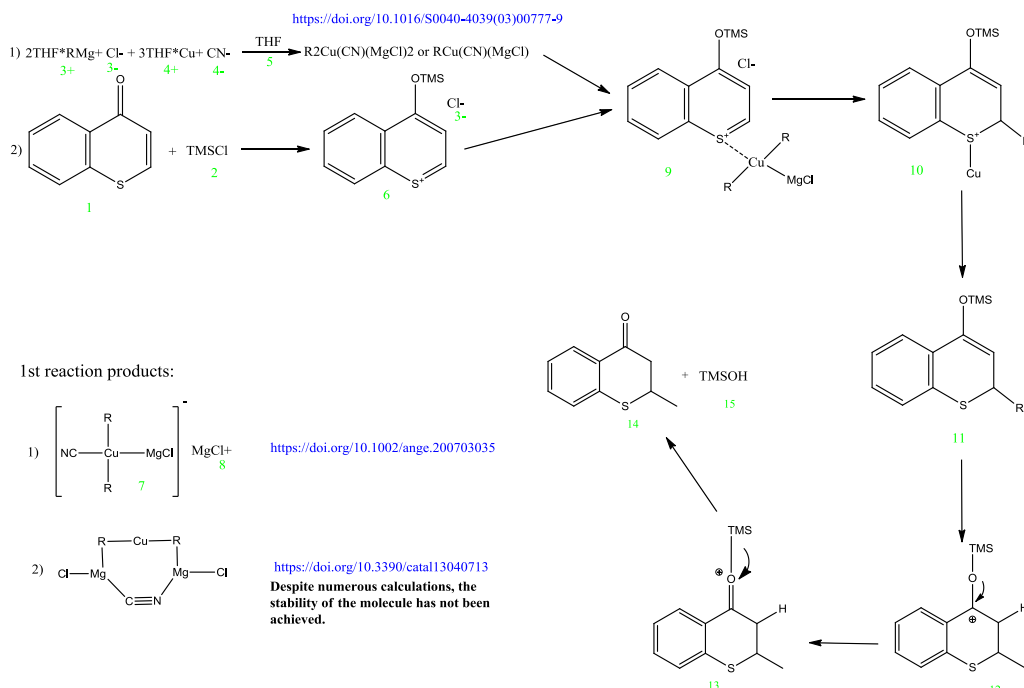


Рис. 3. Новый предполагаемый механизм, где медь не образует цикл с магнием.

Данная работа выполнена с использованием вычислительных ресурсов Федерального центра коллективного пользования научным оборудованием "Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мега-класса" НИЦ "Курчатовский институт", <http://ckp.nrcki.ru>

Список литературы

1. Guo, F.; Young, J.A.; Perez, M.S.; Hankerson, H.A.; Chavez, A.M. *Catalysts* 2023, 13, 713. doi:10.3390/catal13040713
2. Steven H. Bertz, Guobin Miao, Bryant E. Rossiter, James P. Snyder. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 44, 11023–11024. doi:10.1021/ja00149a032
3. David N. Harpp, Barry T. Friedlander, Charles Larsen, Kosta Steliou, Alan Stockton. *J. Org. Chem.* 1978, 43, 18, 3481–3485. doi:10.1021/jo00412a013
4. Jih Ru Hwu, Naelong Wang. *Chem. Rev.* 1989, 89, 7, 1599–1615. doi:10.1021/cr00097a014
5. Hans Joerg Schneider. *J. Am. Chem. Soc.* 1972, 94, 10, 3636–3638. doi:10.1021/ja00765a068
6. Li-Jie Cheng, Neal P. Mankad. *Chem. Soc. Rev.*, 2020, 49, 8036–8064. doi:10.1039/D0CS00316F
7. Steven H. Bertz Dr., Stephen Cope, Donna Dorton, Michael Murphy Dr., Craig A. Ogle Prof. Dr. *Angew Chem Int Ed Engl.* 2007;46(37):7082–5. doi:10.1002/anie.200703035.
8. Ling Meng, Ka Yan Ngai, Xiaoyong Chang, Zhenyang Lin, Jun Wang. *Org. Lett.* 2020, 22, 3, 1155–1159. doi: 10.1021/acs.orglett.0c00005

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПУТЕЙ ОБРАЗОВАНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ РАДИКАЛОВ БЕНЗАЛЬДЕГИДА И ИХ ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА

Болдин А.А., Бородина О.С., Барташевич Е.В.

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск

a.boldin.science@gmail.com

Идентификация нековалентных взаимодействий карбонильного атома углерода в активированных комплексах и интермедиатах важно для понимания широкого ряда механизмов химических реакций. При этом актуальными остаются вопросы уточнения понятия тетраэльной связи в отношении карбонильного атома углерода. Кроме того, понимание процесса окисления бензальдегида, а также определение сопутствующих ключевых химических реакций, позволит спрогнозировать возможные последствия, возникающие при сжигании органических материалов, что может найти практическое применение при разработке новых технологий сжигания и переработки отходов.

Целью работы было теоретическое изучение и поиск переходных состояний при образовании и окислении радикалов, образующихся при сгорании бензальдегида путём квантово-химического моделирования. Реакции (схема 1) основаны на исследованиях [1-2].

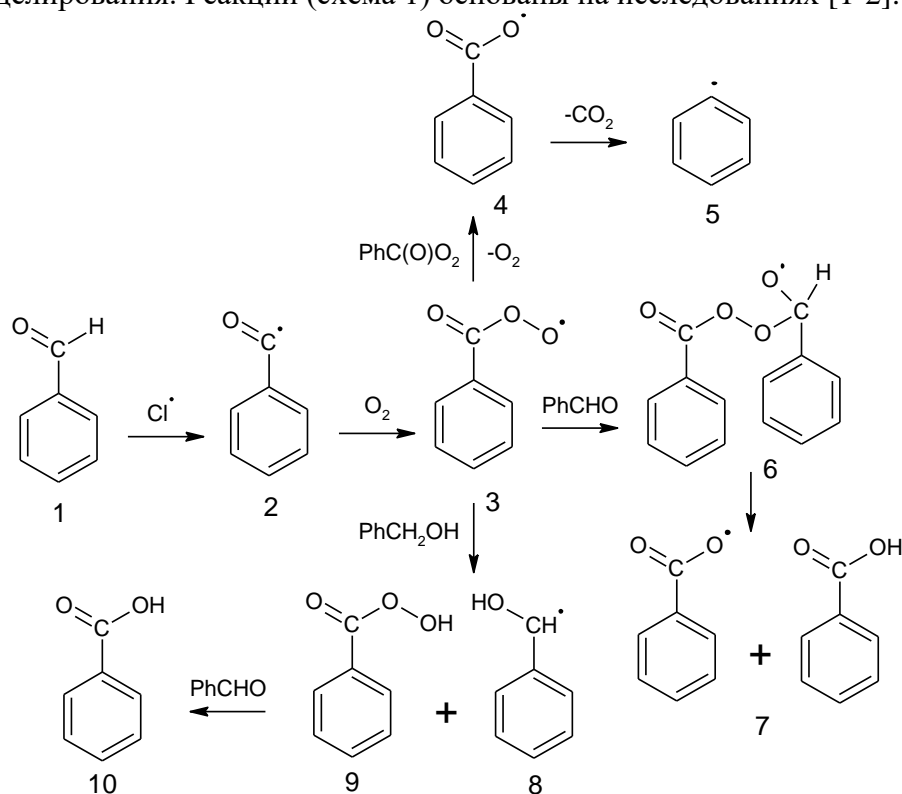


Рисунок 1. Реакции образования и окисления радикалов бензальдегида.

Оптимизация геометрий исходных, переходных состояний (TS) и продуктов реакции была проведена с использованием метода B3LYP с базисным набором 6-311G (2d,d,p). Путем SCF сканирования для всех стадий были найдены переходные состояния, содержащие 1 мнимую частоту. Реакции, включающие переходные состояния, были определены по методу внутренней координаты реакции (IRC) на том же уровне теории [3]. Атомные координаты с любого конца пути IRC преобразовывались в молекулярные графы с использованием алгоритма соединения точек и сравнивались с исходными реагентами и продуктами, чтобы подтвердить, что седловидная точка соответствует искомому пути реакции.

Оценка стабильности и реакционной способности образующихся радикалов по анализу спиновой электронной плотности показала, что наименее устойчивыми являются бензоилпе-

рокси-радикал **3**, поскольку имеет наименьшее количество поверхностей спиновой плотности, и интермедиат [(бензоилперокси)(фенил)метил]окси-радикал **6**, так как он имеет хаотическое распределение спиновой плотности. Наибольшей устойчивостью обладает бензоилокси-радикал **4** ввиду равномерного распределения спиновой плотности по всей структуре.

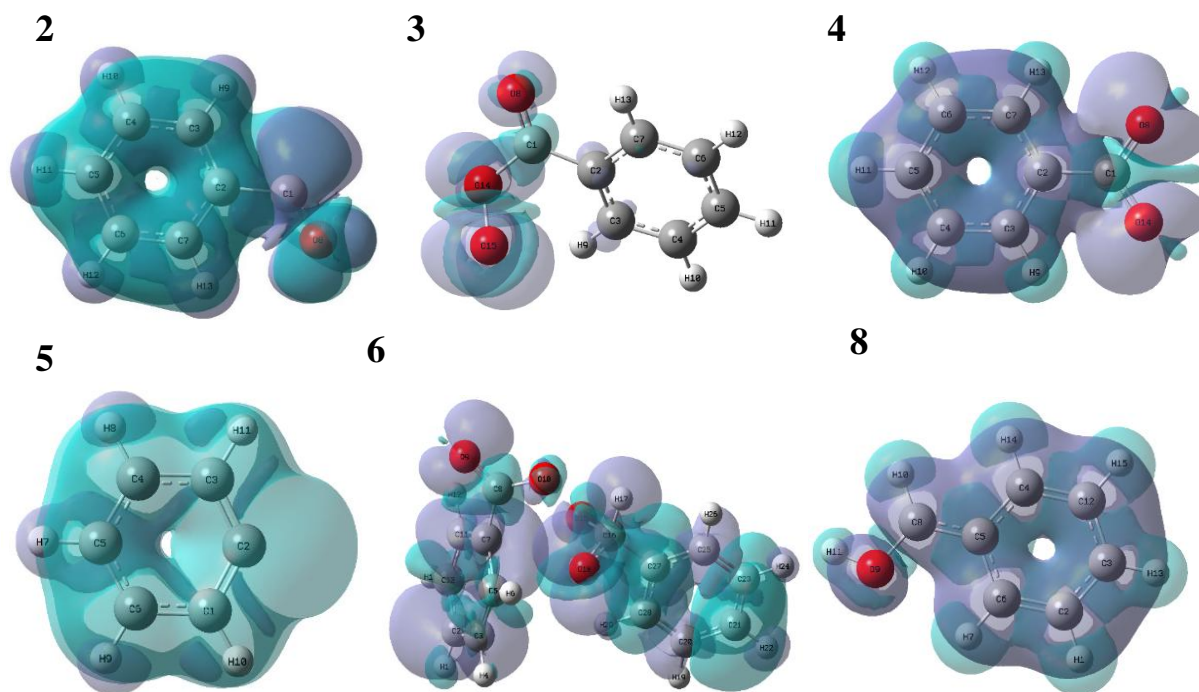


Рисунок 2. Исоповерхности радикальной функции Фукуи. Контур 0,0025 ат. ед. Серым цветом показана положительная спиновая плотность, голубым – отрицательная

• В результате анализа данных квантово-химического моделирования был идентифицирован наиболее вероятный путь протекания реакции окисления бензальдегида. Этот путь проходит через образование интермедиата, [(бензоилперокси)(фенил)метил]оксиданил-радикала **6**, который, в ходе перегруппировки, образует бензоилокси-радикал и бензойную кислоту, что указывает на более низкие энергетические барьеры по сравнению с другими возможными направлениями реакции. Низкие энергетические барьеры соответствующих переходных состояний способствуют кинетической доступности и термодинамической выгоды рассматриваемого пути.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-13-00170.

Список литературы

1. Nat. Commun. 2014, 5, 3332, doi:10.1038/ncomms4332.
2. J. Phys. Chem. A 2002, 106, 24, 5908–5917, doi:10.1021/j100134a001
3. Acc. Chem. Res. 1981, 14, 12, 363–368, doi:10.1021/ar00072a001

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФЕНИЛАЦЕТАТА С ДИПЕПТИДАМИ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Бондарь В.В., Кочетова Л.Б., Кустова Т.П.

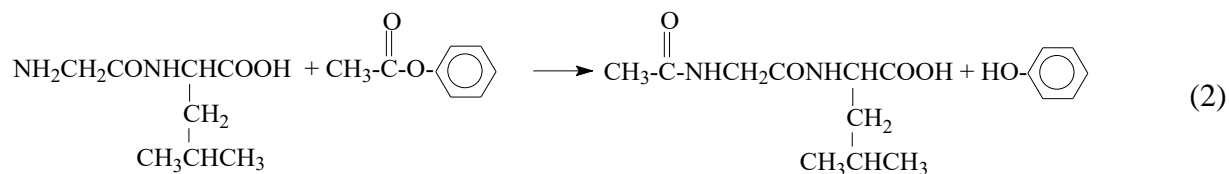
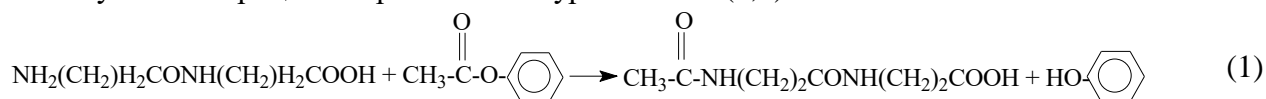
Ивановский государственный университет
viktoria.bondar.01@mail.ru

Ацилпроизводные алифатических аминокислот, и в частности, аминокислот и дипептидов, широко используются на практике в качестве фармацевтических препаратов, полимеров, ПАВ, гигиенических и косметических средств, средств защиты растений. В промышленном синтезе ацилпроизводных алифатических аминокислот в качестве ацилирующих агентов часто используют эфиры карбоновых кислот, доступные и сравнительно легко получаемые. Следует добавить, что, кроме прикладных целей, проведение реакций сложных эфиров с аминокислотами и дипептидами способствует решению задачи синтеза искусственных пептидов, т.к. указанные процессы моделируют образования пептидной связи в белке.

Вместе с тем, вопрос о механизме указанных реакций, относящихся к реакциям нуклеофильного замещения у карбонильного атома углерода, на сегодняшний день остается открытым. В литературе в качестве наиболее вероятных рассматриваются два кинетически неразличимых механизма: одностадийного согласованного замещения (S_N2), при котором разрыв связи $C-O$ и образование связи $C-N$ происходят одновременно в переходном состоянии (ПС), и механизм присоединения-отщепления (S_AN), предполагающий первоначальное образование связи между углеродом и атакующим нуклеофилом с последующим разрывом связи между углеродом и уходящей группой (феноксид-ион) в интермедиате [1]. Квантово-химическое моделирование поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) реакций может способствовать разрешению вопроса о механизме реакций дипептидов со сложными эфирами.

С целью установления механизма реакций дипептидов со сложными эфирами карбоновых кислот, нами проведено моделирование механизмов реакций фенилового эфира бензойной кислоты (фенилацетата, ФА) с дипептидами β -аланил- β -аланином (β -Ala- β -Ala) и глициллейцином (*Gly-Leu*) в газовой фазе, путем построения поверхностей их потенциальной энергии (ППЭ).

Изучаемые процессы протекают по уравнениям (1,2):



Расчеты проводились с использованием программного пакета Firefly 7.1G [2] методом RHF/6-31G(d). Поскольку изучаемые молекулярные системы включают большое число атомов, расчет полных ППЭ реакций при варьировании всех $3N-6$ независимых переменных невозможен. Нами были рассчитаны трехмерные ППЭ, при построении которых изменяли две внутренние координаты системы, наиболее изменяющиеся в ходе реакции.

При построении ППЭ рассматривались два направления атаки нуклеофила (дипептида) на карбонильный реакционный центр - фронтальное и аксиальное. При аксиальном нуклеофил атакует π^* -орбиталь карбонильной группы, а при фронтальном - σ -орбиталь сложно-

эфирной связи С-О, рвущейся в ходе реакции, под углом 180° к связи С-С ацетильного фрагмента.

В качестве варьируемых внутренних координат системы использовали расстояние $r(\text{C-N})$, варьиравшееся в интервале 1,0-4,0 Å, и угол атаки ($\angle\text{NCC}$), изменяющийся от 90° , что соответствовало аксиальной π -атаке, до 180° , что соответствовало фронтальной σ -атаке. В каждой точке расстояние $r(\text{C-N})$ и угол атаки нуклеофила фиксировали и проводили полную оптимизацию геометрии молекулярной системы.

На основании анализа ППЭ определялось положение стационарной точки, соответствующей ПС реакции. Соответствие найденной структуры истинному ПС реакции устанавливали по наличию в ее колебательном спектре единственной линии с мнимой частотой.

Энергии активации реакций оценивали как разность полных энергий ПС и реагентов.

На рис. 1 показаны контурные карты рассчитанных фрагментов ППЭ исследованных газозавязных реакций.

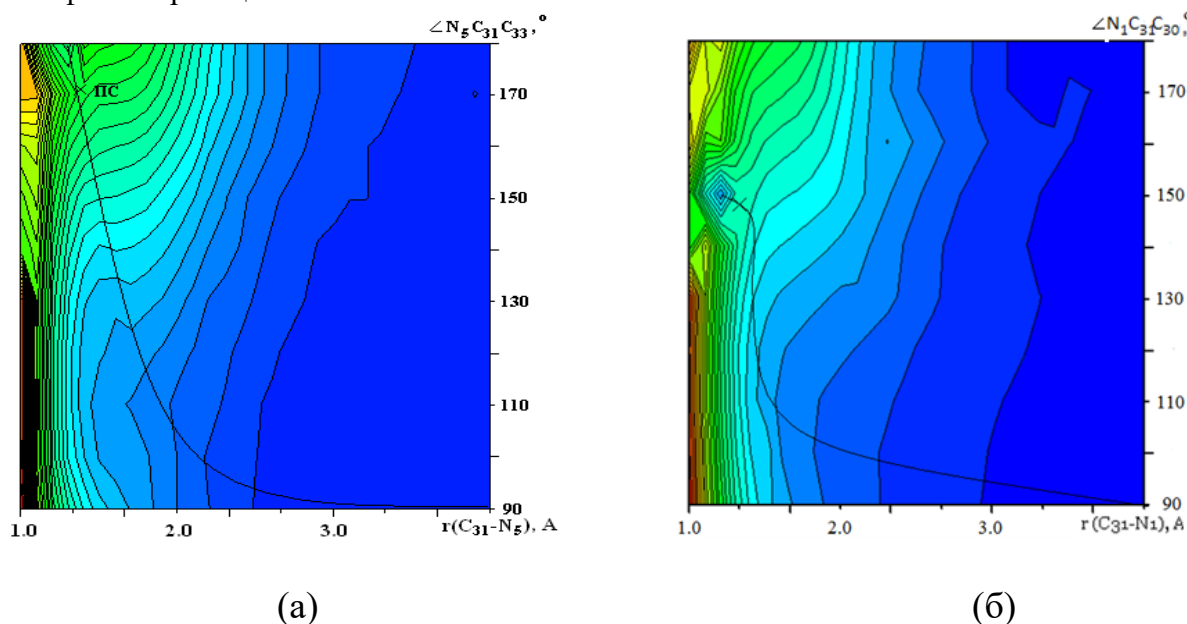


Рисунок. 1. Контурные карты ППЭ реакций ФА с $\beta\text{-Ala-}\beta\text{-Ala}$ (а) и Gly-Leu (б).

Анализ полученных ППЭ показывает, что на каждой из них присутствует единственный путь минимальной энергии, который соответствует единственному возможному маршруту, по которому могут протекать изучаемые процессы. Указанный маршрут начинается аксиальной π -атакой молекулы дипептида под углом $\angle\text{NCC} = 90^\circ$ к карбоксильной группе. По мере сближения молекул реагентов угол взаимодействия начинает сильно меняться в сторону увеличения. Затем путь минимальной энергии проходит через седловую точку, соответствующую переходному состоянию: в реакции (1) она достигается при $\angle\text{NCC} = 170^\circ$ и $r(\text{C-N}) = 1.3$ Å, а в реакции (2) – при $\angle\text{NCC} = 150^\circ$ и $r(\text{C-N}) \approx 1.4$ Å. Продукты реакций образуются при $r(\text{C-N}) = 1.3$ Å и угле атаки $\angle\text{NCC} = 180^\circ$ - в первой реакции и $r(\text{C-N}) = 1.2$ Å и $\angle\text{NCC} = 150^\circ$ - во втором процессе (рис. 1). Одновременно происходит отщепление молекулы фенола – побочного продукта реакции, на что указывают величины длин рвущихся связей С-О и Н-Н и длина образующейся связи Н-О. В реакции (1) длины связей С-О и Н-Н в активированном комплексе составляют 1,846 Å и 1,014 Å, а в продукте – 3,046 Å, 3,728 Å, соответственно, а длина связи Н-О в активированном комплексе равна 2,179 Å, а в продукте – 0,947 Å. В реакции ФА с глициллейцином длины связей С-О и Н-Н составляют: в активированном комплексе 1,625 Å и 1,042 Å, а в продукте – 4,527 Å, 4,004 Å, соответственно, а длина связи Н-О равна 2,519 Å, а в продукте - феноле – 0,950 Å.

Таким образом, расчёт поверхностей потенциальной энергии реакций ФА с β -аланил- β -аланином и с глициллейцином показывает, что они протекают в одну стадию, по механизму бимолекулярного согласованного нуклеофильного замещения, т.к. на потенциальных поверхностях нет минимумов, соответствующих образованию интермедиатов, и присутствует по одной седловой точке, соответствующей образованию активированного комплекса

В табл. 1 представлены геометрические характеристики активированных комплексов реакций (1) и (2).

Таблица 1. Геометрические характеристики активированных комплексов реакций ФА с β -Ala- β -Ala и Gly-Leu в газовой фазе; *RHF/6-31G(d)*

Параметр	Значение	
	ФА + β -Ala- β -Ala	ФА + Gly-Leu
$r(C-N)$, Å	1,300	1,363
$\Delta p(C-N)$	0,90	0,91
$r(C-O)$, Å	1,846	1,625
$\Delta p(C-O)$	0,39	0,63
$r(H-N)$, Å	1,014	1,042
$r(H-O)$, Å	2,179	2,519
$\angle NCC$, °	170,00	150,00
$\angle OCNH$, °	52,27	84,31

Расчет активированных комплексов изучаемых реакций показывает, что конфигурация карбонильных реакционных центров в них далека от тетраэдрической: об этом свидетельствуют, в частности, величины валентного угла $\angle NCC$ (170° и 150°). Связи C-N в обоих активированных комплексах уже практически образованы, и разрыхление связей C-O отстает от образования амидных связей. Тот факт, что образование связи C-N несколько опережает разрыв связи C-O, вместе с суммой порядков рвущейся и образующейся связей несколько превышающей единицу у обоих активированных комплексов, свидетельствует об образовании в реакциях сжатых переходных состояний, что характерно для реакций, протекающих в соответствии с бимолекулярным согласованным механизмом.

Рассчитанные энергии активации составили 622 кДж/моль – в реакции (1) и 313 кДж/моль – в реакции (2). Полученные значения являются весьма высокими, что, по-видимому, объясняется проведением моделирования в газовой фазе без учета влияния растворителя. Кроме того, известно [3, 4], что реакции с участием сложных эфиров являются медленными и энергии активации в них довольно высоки по сравнению с реакциями с участием ацилирующих агентов других классов - сульфонилхлоридов, бензоилхлорида.

Величина энергии активации реакции ФА с β -Ala- β -Ala сильно превышает ранее рассчитанную величину энергии активации реакции β -аланил- β -аланина с 3-НБСХ [5], что согласуется с известным фактом [3, 4], что реакции сульфонилирования аминокислот и дипептидов протекают с более высокими скоростями, чем реакции их ацилирования сложными эфирами. Однако в случае реакции ФА с β -Ala- β -Ala рассчитанная величина энергии активации чрезвычайно высока даже для газофазного процесса, что свидетельствует о невозможности ее реализации в газовой фазе.

Значение энергии активации, полученное для реакции Gly-Leu с ФА, хоть и является весьма высоким, сопоставимо с рассчитанными ранее энергетическими барьерами реакций с участием сложных эфиров: 4-нитрофенилбензоата с аммиаком, фенилбензоата с аммиаком и циклогексиламином в газовой фазе и водно-органических растворителях [3, 4, 6, 7].

Таким образом, квантово-химическое моделирование показывает, что газофазные реакции фенилацетата с β -аланил- β -аланином и глициллейцином протекают по одностадийному

механизму бимолекулярного согласованного нуклеофильного замещения по маршруту начинающемуся аксиальной π -атакой молекулы дипептида на карбонильный атом углерода сложного эфира, с последующим увеличением угла атаки.

1. Курицын, Л. В. Кинетика реакций ацильного переноса. / Л. В. Курицын, Т.П. Кустова, А.И. Садовников, Н.В. Калинина, М.В. Ключев. - Иваново: Иван. гос. ун-т, 2006. - 260 с.
2. Granovsky Alex A., Firefly version 7.1.G. www <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
3. Кочетова, Л.Б. Амиды и сульфонамиды: кинетические закономерности синтеза и механизмы реакций / Л.Б. Кочетова, Т.П. Кустова, Л.В. Курицын. – Москва; Берлин: Директ-Медиа, 2020. – 281 с.
4. Кочетова, Л.Б. Кинетические закономерности и механизмы реакций амидообразования: дис... докт. хим. наук: 02.00.04 / Кочетова Людмила Борисовна. - Иваново, 2017. - 355 с.
5. Кочетова, Л.Б. Ацилирование амидов, гидразидов, аминокислот и дипептидов. / Л.Б. Кочетова, Т.П. Кустова, Н.В. Калинина. - Москва: Директ-Медиа, 2024. – 163 с.
6. Кочетова, Л.Б. Реакционная способность аммиака в ацилировании 4-нитрофениловым эфиром бензойной кислоты в системе вода–2-пропанол / Л.Б. Кочетова, Н.В. Калинина, Л.В. Курицын, Т.П. Кустова // Журн. общ. химии. - 2011. - Т.81, №10. - С. 1661-1667.
7. Кочетова, Л.Б. Влияние среды и структуры фениловых эфиров бензойной кислоты на скорость ацилирования аммиака / Л.Б. Кочетова, Н.В. Калинина, Л.В. Курицын, Т.П. Кустова, Н.Р. Ишкулова // Изв. вузов. Химия и хим. технология. - 2011. - Т. 54, вып. 11. - С. 69-73.

**КВАНТОВАЯ ФОТОХИМИЯ БИМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ
ПРИ ЛИНЕЙНОМ И НЕЛИНЕЙНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ**

Боченкова А.В.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва

bochenkova@phys.chem.msu.ru

Актуальность исследования механизмов и динамики фотохимических процессов, протекающих при электронно-колебательном возбуждении светочувствительных биосистем, обусловлена их высокой эффективностью и сверхбыстрыми временами протекания. В докладе будут обсуждаться методы моделирования электронной структуры и спектральных свойств хромофорных групп, ответственных за поглощение света, а также сверхбыстрой динамики релаксации их электронно-возбужденных состояний с помощью многоконфигурационной теории возмущений [1]. В качестве примеров будут рассмотрены фотоизомеризация протонированного основания Шиффа ретиналя – первичного процесса, приводящего к передаче зрительного сигнала [2-4], и окислительная фотоконверсия флуоресцентных белков [5-6], квантовый выход которой зависит от длины волны и режима (линейного однофотонного и нелинейного двухфотонного) возбуждения. Полученные результаты открывают путь для создания нового класса сверхбыстрых молекулярных моторов, работа которых инициируется поглощением безопасного для живых тканей и организмов красного света, а также новых редокс-биосенсоров.

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант № 22-13-00126) с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова, а также вычислительного кластера лаборатории квантовой фотодинамики RSC Tornado, закупленного по программе развития МГУ имени М.В. Ломоносова.

Список литературы

1. Bochenkova, A.V. Multiconfigurational methods including XMCQDPT2 theory for excited states of light-sensitive biosystems. In: Yanez, Manuel and Boyd, Russell J. (eds.) Comprehensive Computational Chemistry. Oxford: Elsevier, 2024, Vol. 4, pp. 141–157, doi: 10.1016/B978-0-12-821978-2.00133-1.
2. Gruber, E., Kabylda, A.M., Nielsen, M.B., et al. Light driven ultrafast bioinspired molecular motors: Steering and accelerating photoisomerization dynamics of retinal. J. Am. Chem. Soc. 2022, 144, 69, doi: 10.1021/jacs.1c10752.
3. Kusocheck, P.A., Scherbinin, A.V., Bochenkova, A.V. Insights into the early-time excited-state dynamics of structurally inhomogeneous rhodopsin KR2. J. Phys. Chem. Lett. 2021, 12, 8664, doi: 10.1021/acs.jpcllett.1c02312.
4. Kiefer, H.V., Gruber, E., Langeland, J., et al. Intrinsic photoisomerization dynamics of protonated Schiff-base retinal. Nat. Commun. 2019, 10, 1210, doi: 10.1038/s41467-019-09225-7.
5. Andersen, L.H., Rasmussen, A.P., Pedersen, H.B. Beletsan, O.B., Bochenkova, A.V. High-resolution spectroscopy and selective photoresponse of cryogenically cooled green fluorescent protein chromophore anions. J. Phys. Chem. Lett. 2023, 14, 6395, doi: 10.1021/acs.jpcllett.3c01452.
6. Aslopovsky, V.R., Scherbinin, A.V., Kleshchina, N.N., Bochenkova, A.V. Impact of the protein environment on two-photon absorption cross-sections of the GFP chromophore anion resolved at the XMCQDPT2 level of theory. Intl. J. Mol. Sci. 2023, 24, 11266, doi: 10.3390/ijms241411266

АНАЛИЗ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ С ВОДОЙ

Брыксин К.А.¹, Пластун И.Л.¹, Бабков Л.М.², Майорова О.А.²

¹ Саратовский Государственный Технический Университет имени Гагарина Ю.А., Саратов

² Саратовский Национальный Исследовательский Государственный Университет имени Н.Г. Чернышевского, Саратов

kir.bryksin@yandex.ru

Гиалуроновая кислота является линейным полисахаридом, состоящий из повторяющихся звеньев D-глюкуроновой кислоты и N-ацетил-D-глюкозамина, связанных между собой гликозидными связями.

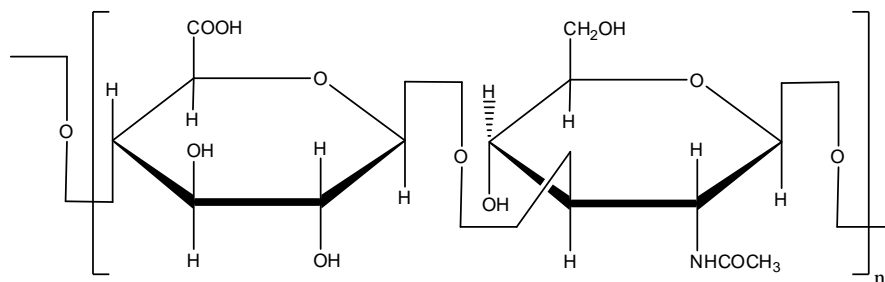


Рисунок 1. Фрагмент гиалуроновой кислоты.

Гиалуроновая кислота (ГК) является важным компонентом в организме человека, выполняя защитные и другие биологически активные функции. Ее уникальные физико-химические и биологические свойства, в том числе биосовместимость и высокая гидрофильность, позволяют использовать ГК в различных областях медицины в виде гелей и пленок. Растворы ГК обладают уникальными реологическими свойствами, которые позволяют этому полимеру вести себя подобно вязкоупругому гелю даже при низких концентрациях. Регулярно повторяющиеся гидрофобные области в макромолекулах ГК способствуют взаимодействию с клеточными мембранами и белками гидрофобного типа. Это свойство растворов ГК имеет большое значение для обеспечения подвижности клеток.

В рамках исследования был проведен анализ структур и ИК спектров гиалуроновой кислоты, а также анализ межмолекулярного комплексообразования гиалуроновой кислоты с растворителем. В качестве растворителя была выбрана вода.

Моделирование межмолекулярного взаимодействия проводилось методами теории функционала плотности с функционалом B3LYP и базисом 6-31G(d) при помощи программного комплекса Gaussian, предварительная оптимизация молекул проводилась в программных комплексах Avogadro и GaussView.

На рисунке 2 представлена рассчитанная структура мономера гиалуроновой кислоты, на которой цифрами показаны молекулярные группы, колебания которых находят свое отражение в ИК спектре. Цифре 1 C-O группа, 2 – C-O и C-C группа, 3 – C=O группа, 4 – C-H группа, 5 – N-H группа, 6 – O-H группа. На рисунке 3 представлена рассчитанная структура димера гиалуроновой кислоты.

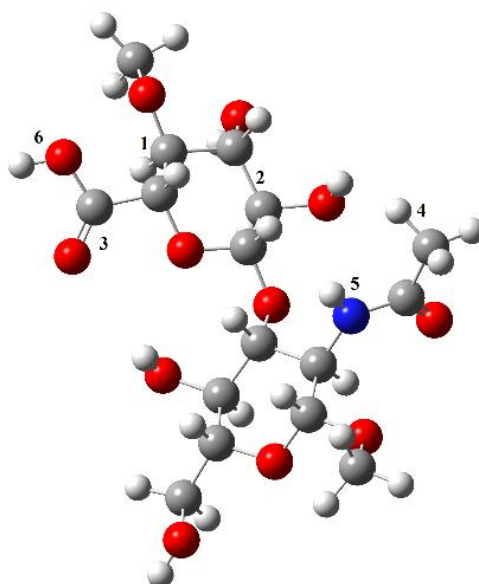


Рисунок 2. Рассчитанная структура мономера гиалуроновой кислоты.

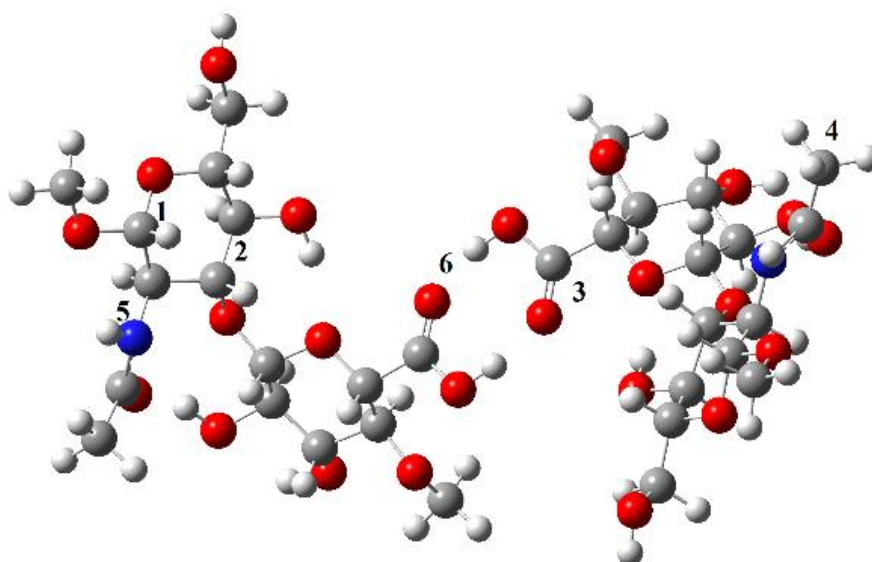


Рисунок 3. Рассчитанная структура димера гиалуроновой кислоты.

На рисунке 4 представлены ИК спектры рассчитанных структур гиалуроновой кислоты, а также экспериментальный спектр. Под цифрой I расположен экспериментальный спектр, под цифрой II – ИК спектр мономера гиалуроновой кислоты, под цифрой III – ИК спектр димера гиалуроновой кислоты. Соотнесение частот колебаний экспериментального спектра и рассчитанных спектров мономера и димера приведены в таблице 1.

Таблица 1. Соотнесение частот колебаний

Форма колебаний и группа	$\nu_{\text{экс}}, \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{мон}}, \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{дим}}, \text{cm}^{-1}$
Валентные колебания (C-O)	1125	1127	1129
Валентные колебания (C-C)	1400	1410	1409
Валентные колебания (C=O)	1600	1602	1605
Валентные колебания (C-H)	3060	3065	3075
N-H	~3400	3400	3400
O-H	3620	3621	3383

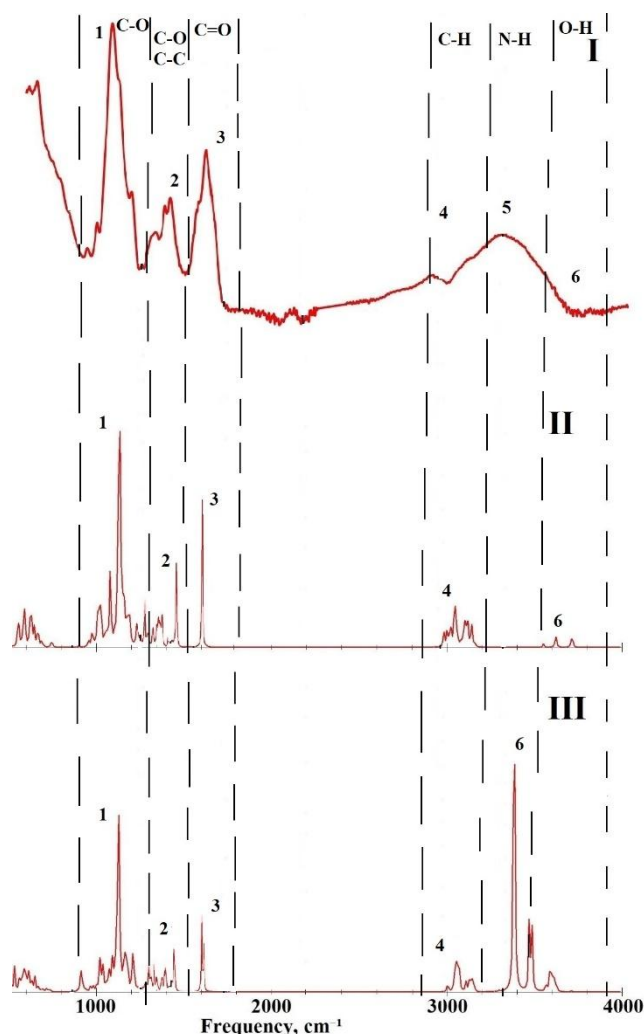


Рисунок 4. Экспериментальный (I) и рассчитанный ИК спектры мономера (II) и димера (III) гиалуроновой кислоты.

На следующем этапе был проведен расчет и анализ структуры и ИК спектра мономера гиалуроновой кислоты с водой. К молекуле гиалуроновой кислоты было присоединено 5 молекул воды. На рисунке 5 представлена рассчитанная структура молекулярного комплекса, на рисунке 6 – рассчитанный ИК спектр.

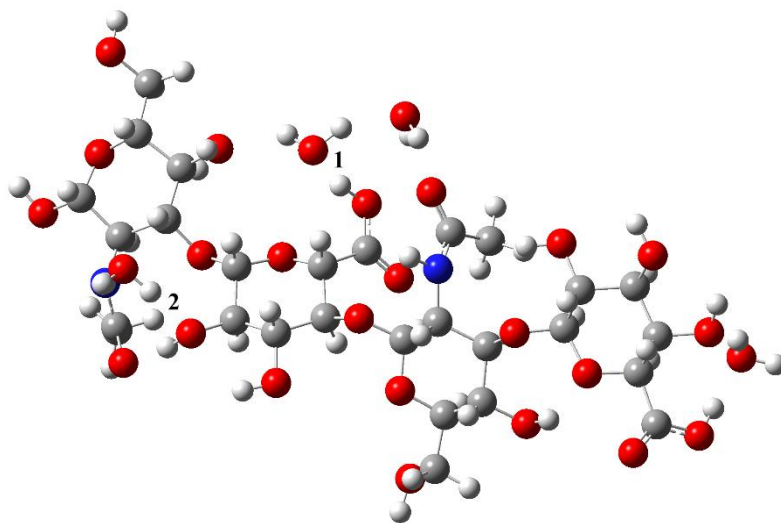


Рисунок 5. Рассчитанная структура мономера гиалуроновой кислоты с водой.

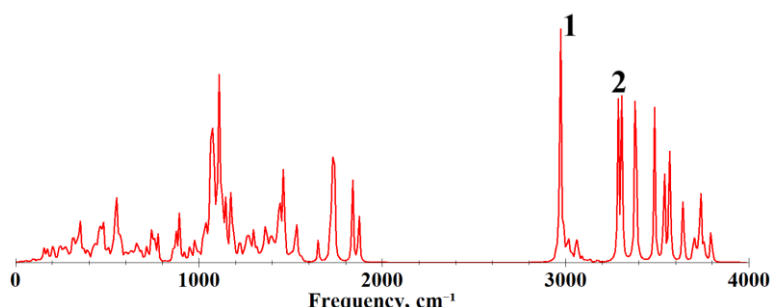


Рисунок 6. Рассчитанный ИК спектр мономера гиалуроновой кислоты с водой.

На основании расчетов была составлена таблица 2, в которой указаны параметры водородных связей для молекулярного комплекса. В качестве частоты для водородной связи 1 в мономере была найдена частота 3610 см^{-1} , для водородной связи 2 – 3608 см^{-1} . Параметры образовавшихся водородных связей приведены в таблице 2.

Таблица 2. Параметры водородных связей для молекулярного комплекса мономера гиалуроновой кислоты с водой.

Номер связи	Тип связи / Bond type	Длина Н-связи / H-bond length R, Å	Длина водородного мостика / Hydrogen bridgelen gth R _b , Å	Частота / Frequency v, cm ⁻¹	Частотный сдвиг / Frequency shift Δv, cm ⁻¹	Энергия связи / Bond energy -ΔH, kkal/mol	Интенсивность / Intensity I _{IR} , km/mol
1	О-Н...О	1,7	2,6	2973	643	9,8	947
2	О-Н...О	1,7	2,6	3307	301	6,46	667

При построении структуры молекулярного комплекса мономера гиалуроновой кислоты с водой образуются водородные связи ОН-группы, проявившиеся на частотах 2973 см^{-1} и 3307 см^{-1} . Энергия связей равна $9,8\text{ kkal/mol}$ и $6,46\text{ kkal/mol}$, частотные сдвиги равны 643 и 301 см^{-1} . Образовавшиеся водородные связи обладают средней силой.

В результате анализа структуры и ИК спектра молекулярного комплекса гиалуроновой кислоты с водой было выявлено, что образующиеся водородные связи можно охарактеризовать как связи средней силы, близкие к сильным. Это свидетельствует о высокой степени комплексообразования гиалуроновой кислоты с водой, что объясняет ее высокую гидрофильность.

Список литературы

1. Aggarwal, B. Signalling pathways of the TNF superfamily: a double-edged sword. //Nat Rev Immunol3, 745–756 (2003). <https://doi.org/10.1038/nri1184>
2. Попл Дж. А. Квантово-химические модели // Успехи физических наук. 2002. Т. 172, No 3. С. 349–356.
3. Meyer K. Chemical structure of hyaluronic acid // Federation proceedings. – 1958. – Т. 17. – №. 4. – С. 1075-1077.
4. Garg H. G., Hales C. A. (ed.). Chemistry and biology of hyaluronan. – Elsevier, 2004.

ВЛИЯНИЕ ОКРУЖЕНИЯ НА ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ С ВОДОРОДНОЙ СВЯЗЬЮ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДИНА И АРОМАТИЧЕСКИХ СУЛЬФОКИСЛОТ: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

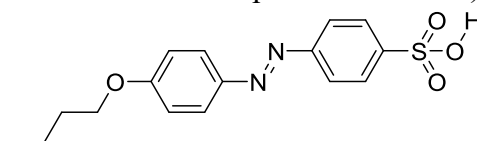
Булавина А.С., Филиппов А.А., Федоров М.С.

Ивановский государственный университет

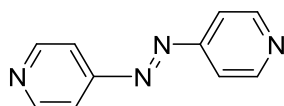
fanyaiv0@gmail.com

В исследованиях строения и свойств ЖК материалов большую роль играют методы квантовой химии, которые могут быть использованы для предсказания строения отдельных молекул мезогенов и разнообразных надмолекулярных комплексов. Кроме того, методы квантовой химии используются для получения теоретических электронных, колебательных ЯМР спектров, а также интерпретацией экспериментальных данных [1-3]. Теоретические методы используются для изучения различных физико-химических свойств жидких кристаллов. Особая ценность данной группы методов заключается в возможности анализа межмолекулярных взаимодействий в конденсированных фазах, которые, как правило, определяют целый спектр физико-химических характеристик ЖК материалов [4-5].

В данной работе на примере супрамолекулярных комплексов 4,4'-азопиридина и 4-[(4-бутоксифенил)дiazенил]бензолсульфоновой кислоты (рис. 1) исследовано влияние окружения на геометрические параметры Н-комплексов состава 1:2 соответственно и характеристики межмолекулярных водородных связей. Расчеты геометрического и электронного строения комплексов выполнены в среде различных по полярности растворителей (B3LYP/cc-pVTZ, PCM, Gaussian09). Результаты данных расчетов могут быть использованы для моделирования окружения структурных единиц исследуемых систем соседними комплексами в конденсированной фазе (кристаллической или жидкокристаллической).



4-[(4-бутоксифенил)дiazенил]бензолсульфоновая кислота



4,4'-азопиридин

Рисунок 1. Структурные формулы исследуемых соединений

Геометрическое и электронное строение исследуемых Н-комплексов состава 1:2 изучено как в газовой фазе, так и в различных по полярности средах (рис. 2).

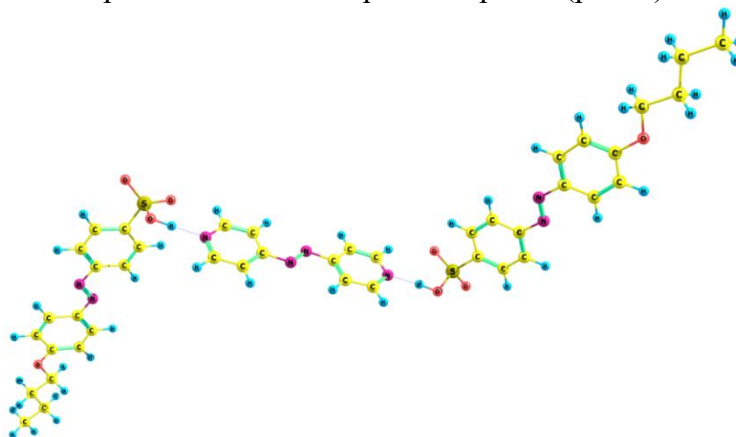


Рисунок 2. Геометрическое строение Н-комплекса в газовой фазе

С помощью модели РСМ, учитывающей неспецифическую сольватацию, было смоделировано окружение комплекса различными растворителями, причем использовались как малополярные, так и полярные растворители: гептан, диэтиловый эфир, метилбензоат, этилметаноат, 1-гептанол, этанол. В таблице 1 показаны энергии межмолекулярного взаимодействия ($E_{\text{ММВ}}$) и основные геометрические характеристики водородных связей в комплексе в среде различных растворителей.

Таблица 1. Основные характеристики межмолекулярных водородных связей и величины энергий межмолекулярных взаимодействий $\Delta E_{\text{ММВ}}$ для Н-комплексов в среде различных растворителей

Растворитель, ϵ	$-\Delta E_{\text{ММВ}}^{\text{с}}$, ккал/моль	$r(\text{HN})$, Å	$r(\text{OH})$, Å	$\angle \text{OHN}$, °
Газ (0)	25.56	1.661	1.020	175.4
		1.661	1.019	175.4
Гептан (1.91)	31.77	1.606	1.034	175.4
		1.607	1.033	175.2
Диэтиловый эфир (4.24)	34.45	1.543	1.054	175.3
		1.544	1.054	175.3
Метилбензоат (6.73)	36.95	1.506	1.068	175.3
		1.504	1.069	175.4
Этилметаноат (8.33)	39.00	1.478	1.080	175.5
		1.480	1.079	175.3
1-Гептанол (11.32)	49.01	1.071	1.559	179.3
		1.072	1.557	179.1
Этанол (24.85)	37.48	1.066	1.580	179.7
		1.067	1.578	179.1

$$^{\text{с}} \Delta E_{\text{ММВ}} = E_{\text{B} \cdots \text{A} \cdots \text{B}} - E_{\text{A}}(\text{SP}) - 2E_{\text{B}}(\text{SP})$$

Из таблицы видно, что при увеличении полярности растворителя (диэлектрической проницаемости) происходит уменьшение расстояния HN и увеличение расстояния OH. При этом в малополярных растворителях гептан, диэтиловый эфир, метилбензоат и этилметаноат Н-комплекс сохраняет форму без переноса протона с водородной связью типа $\text{O}-\text{H} \cdots \text{N}$. Отметим, что наиболее короткое расстояние $\text{H} \cdots \text{N}$ наблюдается в случае растворителя с наибольшей диэлектрической проницаемостью (этилметаноат). В более полярных растворителях наблюдается изменение формы комплекса, при котором происходит перенос протона с сульфогруппы на пиридиновый фрагмент с формированием водородной связи типа $\text{O} \cdots \text{H}-\text{N}$. При этом связь Н–Н продолжает укорачиваться и принимает наименьшее значение в среде этанола.

Так как исследуемые Н-комплексы имеют значительные дипольные моменты (около 6 Д), то для моделирования эффективного поля, создаваемого соседними Н-комплексами в кристаллической или жидкокристаллических фазах, наиболее подходящим будет учет неспецифической сольватации полярного растворителя, например, этанола.

Для исследуемых комплексов состава 1:1 был выполнен NBO анализ распределения электронной плотности. Были рассчитаны энергии донорно-акцепторного взаимодействия орбиталей двух молекул и показано, что водородная связь между сульфогруппой и пиридиновым фрагментом формируется в основном за счет взаимодействия неподеленной пары (LP) атома азота и разрыхляющей σ -орбитали связи О–Н. Иллюстрация данного взаимодействия представлена на рисунке 3.

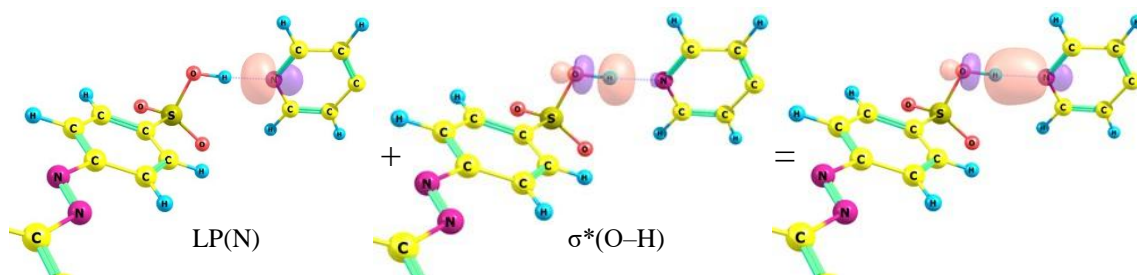


Рисунок 3. Взаимодействие LP(N) пиридинового фрагмента с $\sigma^*(\text{O-H})$ орбиталью сульфогруппы в исследуемом комплексе без переноса протона (газовая фаза)

Для комплекса с переносом протона также был выполнен NBO анализ распределения электронной плотности. Водородная связь типа $\text{O}\cdots\text{H-N}$ формируется в основном за счет взаимодействия трех неподеленных электронных пар атома кислорода фрагмента SO_3^{3-} и разрыхляющей σ -орбитали связи H-N . При этом неподеленные пары представляют собой почти чистые s и p атомные орбитали кислорода. На рисунке 4 представлено взаимодействие с наибольшей энергией, приводящее к формированию водородной связи.

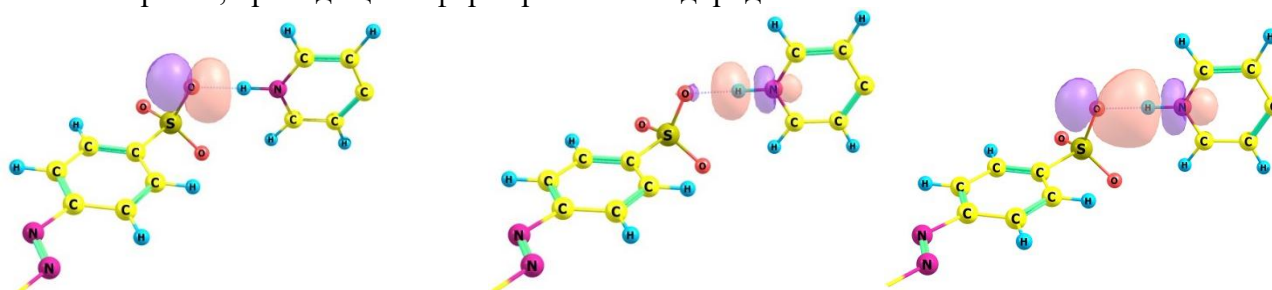


Рисунок 4. Взаимодействие LP(O) сульфогруппы с $\sigma^*(\text{N-H})$ орбиталью пиридинового фрагмента в исследуемом комплексе с переносом протона (этанол)

Таким образом, выполненные квантово-химические исследования показали, что методы учета неспецифической сольватации могут успешно быть использованы для моделирования переноса протона с сульфогруппы на пиридиновый фрагмент под влиянием окружения.

Список литературы

1. Fedorov M. S., Giricheva N. I., Shpilevaya K. E. [et al.] Potential mesogens based on pyridine derivatives: The geometric structure, conformational properties and characteristics of intermolecular hydrogen bonds // *Journal of Molecular Structure*. – 2017. – Vol. 1132. – P. 50-55. – DOI 10.1016/j.molstruc.2016.10.094.
2. Liu, J., Guan, R., Dong, X., & Dong, Y. Molecular properties of a bent-core nematic liquid crystal A131 by multi-level theory simulations // *Molecular Simulation* – 2018 – Vol. 44(18) – P. 1539–1543. <https://doi.org/10.1080/08927022.2018.1517416>
3. P. Kirsch. Fluorinated Nematic Liquid Crystals: Design, Synthesis, and Properties // *Photonic and Electronic Properties of Fluoride Materials: Progress in Fluorine Science Series*, 2016. – P. 159-176. – DOI 10.1016/B978-0-12-801639-8.00008-8.
4. Giricheva N. I., Syrбу S. A., Fedorov M. S. [et al.] H-complexes in the "4-n-alkoxybenzoic acid: 4-pyridyl 4'-n-alkoxybenzoate" system. IR spectroscopy and quantum chemical calculations // *Journal of Molecular Liquids*. – 2019. – Vol. 277. – P. 833-842. – DOI 10.1016/j.molliq.2019.01.029.
5. X. Dong, M. Wang, Qi. He [et al.] Atomistic liquid crystalline structures of discotic bent-core-like mesogens formed by hydrogen bonding and interchain interactions // *Journal of Molecular Modeling*. – 2020. – Vol. 26, No. 11. – P. 1-10. – DOI 10.1007/s00894-020-04561-8.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ МЕЗОГЕННЫХ ЛЮМИНОФОРОВ С ФРАГМЕНТАМИ ОКСАДИАЗОЛА

Бумбина Н.В., Аكوпова О.Б., Жарникова Н.В., Смирнова А.И., Усольцева Н.В.

Ивановский государственный университет, Иваново

n_bumbina@mail.ru

Современные подходы к дизайну и синтезу мезогенов требуют направленного моделирования молекулярных структур с определенным набором практически значимых свойств [1-6]. Перспективным является поиск новых мезогенных гетероциклических соединений с плоской π -сопряженной системой, сильными электроно-акцепторными или донорно-акцепторными свойствами, чувствительных к световым воздействиям [3].

Включение в подобные структуры фрагментов оксадиазола, которые способствуют проявлению люминесценции, разделение с их помощью структуры молекулы на донорные и акцепторные зоны повышает эффективность светоизлучения и, следовательно, эффективность электронных устройств на их основе [5-7].

В работе представлены данные по молекулярному дизайну, моделированию и прогнозу мезоморфизма новых звездообразных соединений **I** (рис. 1) с центральным бензольным ядром, к которому через $-C(O)NH$ -группы присоединены фрагменты, содержащие два фенильных кольца, разделенных оксадиазолом, с концевыми гидрофобными алифатическими заместителями. Результаты прогноза мезоморфизма соединений **I** сравнены с ранее полученными данными для люминесцентных аналогов **II** [6, 8-10]. Проанализировано влияние введения $-C(O)NH$ -групп, склонных к формированию водородных связей, а также длины и числа алифатических заместителей и удаленности фрагмента оксадиазола от центра на проявление колончатого мезоморфизма у соединений **I**.

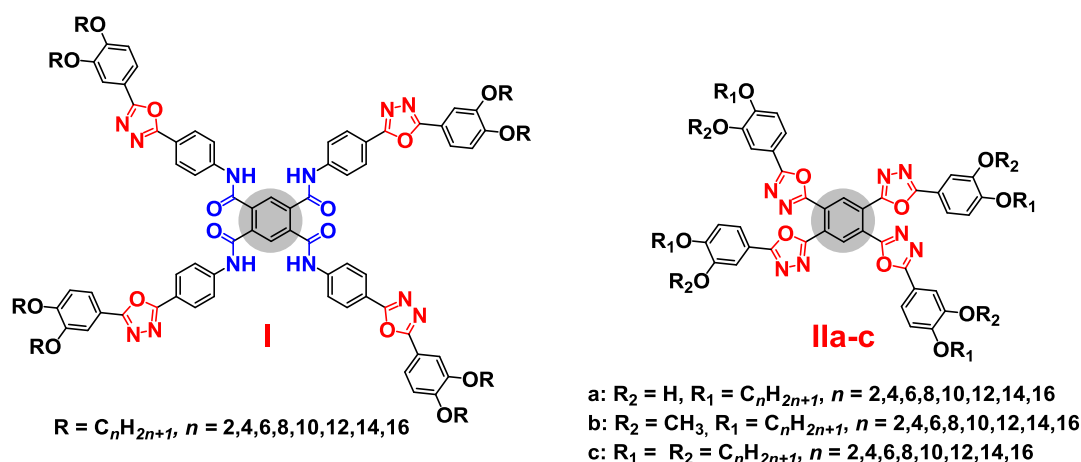


Рисунок 1. Структуры исследуемых нами звездообразных соединений **I** и известных аналогов **II** [8-10]

Компьютерное моделирование соединений **I** выполнено в программе HyperChem 8.0 методом MM^+ . Данные моделирования использованы для определения вероятности проявления колончатого (Col) мезоморфизма соединениями **I** (рис. 2, 3) по методу, подробно представленному в [11-12]. Этот метод позволяет проводить расчет и анализ молекулярных параметров (MP) в автоматическом режиме с помощью программы *CMP ChemCard* [12], а затем выполнять прогноз возможного проявления мезоморфизма тем или иным соединением. Для этого используется сравнение расчетных значений MP с их значениями в классификационном ряду:

$$\begin{aligned} K &= 2.0 - 8.5; K_c = 1.0 - 2.6; K_p = 0.2 - 0.7; K_s = 0.25 - 1.0; \\ M_m &= 0.2 - 0.8; M_r = 0.15 - 0.8; K_{ar} = 0.08 - 0.3 \end{aligned} \quad (1)$$

Значительное отклонение хотя бы одного из расчетных значений MP от граничных величин классификационного ряда (1) указывает на неспособность данного соединения формировать мезофазы колончатого типа. Незначительные отклонения параметров в пределах 5–10 % свидетельствуют о возможности появления латентной (скрытой) мезофазы у исследуемых соединений.

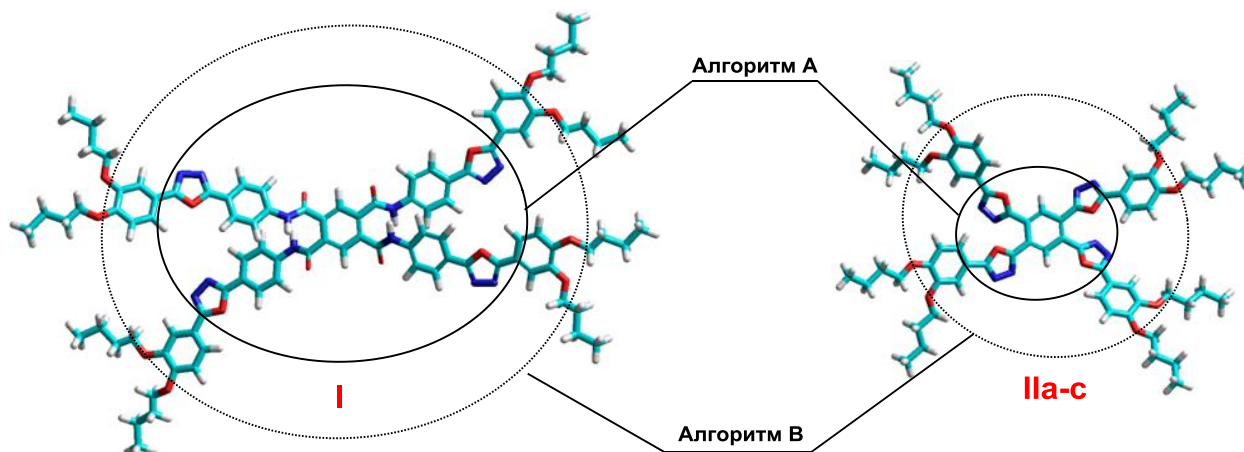


Рисунок 2. Схема деления структур, исследуемых нами звездообразных соединений **I** и их аналогов **II** для расчета молекулярных параметров по алгоритмам **A** и **B**

Основой метода служит обоснованная методика (алгоритм) разделения молекулы на полярный центральный фрагмент и аполярную гидрофобную периферию. Используя различные алгоритмы деления молекулы на центр и периферию достигается высокая достоверность прогноза (> 70 %). В ряде случаев может наблюдаться равновероятный прогноз мезоморфизма, требующий дополнительных экспериментальных исследований [11].

Библиография		Гипотетическая структура;		Мезоморфизм:	
Название соединения	2,3,5,6-тетра-[3,4-октилксифенил-2-(1,3,4-оксидиазо			<input checked="" type="checkbox"/> Да	
Краткое обозначение	Пиромеллит-НН-ОДА-ди-(4)-Алг.-А			<input type="checkbox"/> Общий <input type="checkbox"/> Нематический	
Брутто формула	C130H164N12O16; MM=2150.73; E=225.75 ккал/моль				

Брутто формула ядра	C42H22N12O8	Mc	822.6997
Брутто периферии	C88H142O8	Mr	1328.0643
Длина центра - Ic	20.70	Mm	0.6195
Ширина центра - bc	9.31	Mr	0.6195
Длина периферии - lp	15.855	Ks	1.0000
Толщина молекулы - s	11.14	Kc	2.2234
Lm	51.66	Kp	0.6528
N	4	K	4.6373
Nmax	4	Kar	0.1307
N(pi+n)c		Ke	
N(pi+n)p			

Рисунок 3. Пример расчета молекулярных параметров в программе *CMP ChemCard* и результаты прогноза мезоморфизма для соединения **I**, $n=8$

Для смоделированных нами структур **I** так же, как и для их аналогов **II**, использовали два алгоритма (**A** и **B**). По алгоритму **A** граница центральной части молекулы (ядро) проходит как показано на рис. 2, включая фрагменты оксадиазола, а периферия состоит из алкоксифенильных заместителей. По алгоритму **B** разделение молекулы на центральную и периферийную части проходит по простым эфирным связям полярной части молекулы.

Рассмотрим результаты прогноза мезоморфизма у моделируемых структур **I** по этим двум алгоритмам (табл. 1), сравнив сначала между собой, а затем – с данными для их аналогов **IIa, b** (табл. 2).

Таблица 1. Молекулярные параметры и прогноз Col-мезоморфизма соединений **I** с помощью алгоритмов **A** и **B**

<i>n</i>	<i>E_{opt}</i>	Алгоритм А							Алгоритм В						
		<i>M_m=M_r</i>	<i>K</i>	<i>K_p</i>	<i>K_c</i>	<i>K_{ar}</i>	<i>P</i>		<i>M_m</i>	<i>M_r</i>	<i>K</i>	<i>K_p</i>	<i>K_c</i>	<i>K_{ar}</i>	<i>P</i>
2	174.91	1.24'	4.29	1.28'	2.45	0.134	–		5.38'	2.15'	4.29	4.61'	1.93	0.173	–
4	197.24	0.93'	4.43	0.97'	2.47	0.138	–		2.74'	1.10'	4.43	2.74'	2.03	0.163	–
6	211.59	0.74	4.55	0.78'	2.48	0.137	–		1.84'	0.73	4.55	1.89'	2.04	0.13	–
8	225.75	0.62	4.64	0.66	2.49	0.133	+		1.38'	0.55	4.64	1.43'	2.04	0.145	–
10	239.88	0.53	4.72	0.57	2.50	0.128	+		1.11'	0.44	4.72	1.16'	2.06	0.136	–
12	253.99	0.46	4.79	0.50	2.51	0.123	+		0.92'	0.37	4.79	0.97'	2.06	0.129	–
14	268.10	0.41	4.82	0.44	2.52	0.119	+		0.79	0.32	4.82	0.83'	2.06	0.122	–
16	282.20	0.37	4.85	0.40	2.53	0.113	+		0.69	0.28	4.85	0.73*	2.07	0.116	±

Примечание: *E_{opt}* – энергия оптимизации, ккал/моль; *K_S* = 1.00, *M_m* = *M_r*, – по алгоритму **A**; *K_S* = 0.40 – по алгоритму **B**; *P* – прогноз Col-мезоморфизма; штрихом отмечены значения *MP*, выходящие за границы ряда (1), что соответствует отрицательному прогнозу Col-мезоморфизма; звездочкой отмечены значения *MP*, близкие к граничным значениям ряда (1), по которым дается равновероятный прогноз – темно-серое выделение; положительный прогноз – светло-серое выделение.

Расчеты по алгоритму **A** показывают, что соединения **I** способны к формированию колончатых мезофаз, начиная с 8 гомолога и вплоть до 16-го (табл.1). Тогда как результаты, полученные по алгоритму **B** свидетельствуют о возможности появления жидкокристаллических свойств только у высших гомологов с *n* > 16. Для гомолога с *n* = 16 прогноз мезоморфизма является равновероятным.

Таблица 2. Данные прогноза колончатого мезоморфизма по алгоритмам **A** и **B** для соединений **IIa-c**

<i>n</i> гомолога	IIa [8-9]		IIb [10]		IIc [8]	
	A	B	A	B	A	B
2	+	–	+	–	+	–
4	+	–	+	–	+	–
6	+	–	+	–	+	–
8	–	–	+	–	+	–
10	–	–	+	–	±	+
12	–	–	±	–	–	+
14	–	–	–	–	–	+
16	–	–	–	±	–	+

Сравнение данных, полученных для соединений **I** (табл. 1) и **II** (табл. 2) свидетельствует о склонности к проявлению мезоморфизма у большего числа членов гомологического ряда **I**. Согласно прогнозу (табл. 1) появление Col-мезофаз возможно при *n* = 8 – 16 и выше (алгоритм **A**).

Наиболее благоприятный прогноз по возможному проявлению Col-мезоморфизма соединениями **I** и **II** наблюдается при восьмикратном замещении периферии алкокси-группами средней длины (начиная с $n = 8$ для **I** и с $n = 10$ для **IIc**). Наличие у **I** в центральной части молекулы четырех мостиковых -C(O)NH групп предполагает улучшение условий формирования Col-мезофаз с возможностью расширения интервала ее существования за счет образования водородных межмолекулярных связей вдоль колонок.

Для подтверждения наших выводов о мезоморфизме соединений **I** и выявления люминесцентных свойств проводятся дополнительные экспериментальные исследования.

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки РФ № FZZM-2023-0009.

Список литературы

1. Materials, 2024, 17(14), 3587, doi: 10.3390/ma17143587.
2. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2023, 15 (30), 36657, doi: 10.1021/acsami.3c04289.
3. Акопова О.Б., Жарникова Н.В., Смирнова А.И., Бумбина Н.В., Усольцева Н.В. Органические и гибридные наноматериалы: получение, исследование, применение / под ред. В.Ф. Разумова и М. В. Ключева. Иваново: Иван. гос. ун-т, 2023, глава 8, 289-336.
4. Акопова О.Б., Жарникова Н.В., Смирнова А.И., Бумбина Н.В., Усольцева Н.В. Дискотические и поликатенарные гетероциклические соединения как полифункциональные материалы для нанотехнологий // Свидетельство о гос. регистрации базы данных № 2024620435. Дата гос. регистрации в Реестре баз данных 26.01.2024.
5. J. Mol. Liq., 2022, 360, 119550, doi: 10.1016/j.molliq.2022.119550.
6. Акопова О.Б., Жарникова Н.В., Смирнова А.И., Бумбина Н.В., Усольцева Н.В. Органические и гибридные наноматериалы: получение, исследование, применение: монография / под ред. В.Ф. Разумова, М.В. Ключева. Иваново: Иван. гос. ун-т, 2021, глава 8, 307-361.
7. Liq. Cryst., 2023, 50 (11-12), 1688, doi: 10.1080/02678292.2023.2202160.
8. Акопова О.Б., Жарникова Н.В., Бумбина Н.В., Смирнова А.И., Усольцева Н.В. Органические и гибридные наноматериалы: получение и перспективы применения / под ред. В.Ф. Разумова и М.В. Ключева. Иваново: Иван. гос. ун-т, 2017, глава 9, 259-322.
9. Phase Trans., 2017, 90 (8), 800, doi: 10.1080/01411594.2017.1309405.
10. Бумбина Н.В., Акопова О.Б., Жарникова Н.В., Смирнова А.И., Усольцева Н.В. Моделирование и прогноз мезоморфизма производных пиромеллитовой кислоты с фрагментами оксадиазола // Материалы X Всеросс. молодежной школы-конференции «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул». Сб. научн. статей. Иваново, 23–25 марта 2022 г. Иваново; Иван. гос. ун-т, 2022. С. 38-41.
11. Акопова О.Б., Жарникова Н.В., Смирнова А.И., Бумбина Н.В., Усольцева Н.В. Эффективный прогноз колончатого мезоморфизма у дискотических, звездообразных и поликатенарных органических соединений на основе расчета молекулярных параметров // Международн. научно-исслед. конкурс «Научные достижения высшей школы»: сборник статей. Петрозаводск: МЦНП «Новая наука». 2021. С. 83-96. doi: 10.46916/28012021-978-5-00174-121-3.
12. Акопова О.Б., Акопов Д.А. Свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ № 2012610165. «СМР ChemCard». Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 10 января 2012 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СТАБИЛЬНОСТИ НАНОКЛАСТЕРОВ, ПРЕДСТАВЛЯЮЩИХ ИНТЕРЕС ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОВЫХ ЭНЕРГОЕМКИХ МАТЕРИАЛОВ

Ванеева Е.Е.¹, Лепешкин С.В.^{1,2}, Оганов А.Р.¹

¹ Сколковский Институт Науки и Технологий, Москва

² Физический Институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва

Elizaveta.Vaneeva@skoltech.ru

Оксиды углерода — это соединения, состоящие исключительно из атомов углерода и кислорода. Наиболее известными из них являются монооксид углерода (CO) и диоксид углерода (CO₂), однако существует и множество других, более крупных молекул C_nO_m. Высшие оксиды углерода представляют интерес для многих областей. Монооксид углерода широко распространён в различных астрономических средах, таких как межзвёздная среда и кометы. Это широкое распространение предполагает потенциальное существование полимерных форм CO на планетах, что делает их объектом астрофизических исследований. Кроме того, оксиды углерода играют значительную роль при изучении продуктов сгорания углеводородных топлив (керосина, этанола, диметилового эфира).

Молекулы CO и N₂ изoeлектронны, и прочность тройной связи в CO (~11 эВ) даже превосходит таковую у N₂ (~9.8 эВ). Высокосимметричные кластеры азота были предложены в качестве материалов с высокой плотностью энергии (HEDMs) из-за сильно экзотермического разложения на молекулярный азот [1]-[2]. Соответственно, оксиды углерода могут обладать схожими свойствами: при разложении молекул C_nO_m, состоящих из одинарных или двойных связей, до CO с тройной связью выделяется значительное количество энергии, что делает их кандидатами на роль материалов с высокой плотностью энергии следующего поколения (High Energy Density Materials - HEDMs). В последние годы исследования оксидов углерода как HEDMs в основном сосредоточены на небольших или стехиометрических соединениях.

В данной работе расчёт электронной структуры и энергии основного состояния молекул C_nO_m в широком диапазоне составов (0 ≤ n, m ≤ 16) был произведен с помощью метода эволюционного алгоритма глобальной оптимизации нанокластеров с переменным составом [3]. Для более точного определения структур молекул C_nO_m метод делится на три этапа. На первом этапе мы произвели генерацию структур молекул C_nO_m с помощью кода USPEX совместно с ab-initio кодом VASP [4], [5] (PAW/PBE) [6]-[7]. На втором этапе 25 лучших изомеров для каждого состава отбираются из предыдущего шага и уточняются с помощью ab initio кода GAUSSIAN с базисом 6-311+G(d,p) [8] и гибридным функционалом B3LYP.

Для оценки устойчивости и распространенности молекул мы использовали критерии локальной стабильности молекулы по отношению к её соседям по составу, ранее предложенные для нанокластеров [3], [9]. Эти критерии основаны на разности энергий основного состояния E(n,m) молекулы. Первый критерий стабильности основывается на возможности обмена некоторого фрагмента между двумя одинаковыми структурами C_nO_m. Таким фрагментом может выступать атом углерода или кислорода:

$$\Delta^2_{\text{C}}E(n, m) = E(n + 1, m) + E(n - 1, m) - 2E(n, m), \quad (1a)$$

$$\Delta^2_{\text{O}}E(n, m) = E(n, m + 1) + E(n, m - 1) - 2E(n, m), \quad (1b)$$

Далее, мы выбираем наиболее выгодный случай обмена: $\Delta^2_{\min} = \min\{\Delta^2_{\text{C}}E, \Delta^2_{\text{O}}E\}$. Положительное значение Δ^2_{\min} означает стабильность молекулы, и такие молекулы называются "магическими".

Для выявления наиболее энергоемких молекул мы провели расчет энергии Гиббса при 300 К для каждого основного состояния структуры в данном диапазоне составов. Далее были введены несколько критериев. Мы изучили наиболее выгодный распад структуры на два фрагмента и рассчитали энерговыделение такой реакции. Кроме того, было рассчитано энергетический эффект реакции при распаде молекулы C_nO_m на максимальное число устойчивых

фрагментов. Более высокие значения указывают на более перспективные материалы с высокой плотностью энергии (HEDMs). Все предложенные критерии можно представить в виде тепловых карт.

Предложенный метод исследования системы С-О, несмотря на свою простоту, демонстрирует большую прогностическую способность, и может быть полезным инструментом в изучении молекул в широком диапазоне составов в различных средах. Рассматриваемая техника, основанная на поиске оптимальных структур и вычислении минимальной второй разности энергии молекулы по составу, помогает систематически классифицировать молекулярные системы на основе их химического состава.

Данная работа выполнена в рамках проекта РНФ №19-72-30043.

Список литературы

- [1] O. V. Mikhailov, “Molecular and Electronic Structures of Neutral Polynitrogens: Review on the Theory and Experiment in 21st Century,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 23, no. 5, Mar. 2022, doi: 10.3390/ijms23052841.
- [2] C. Mailhot, L. H. Yang, and A. K. McMahan, “Polymeric nitrogen,” *Phys. Rev. B Condens. Matter*, vol. 46, no. 22, pp. 14419–14435, Dec. 1992, doi: 10.1103/physrevb.46.14419.
- [3] S. V. Lepeshkin, V. S. Baturin, Y. A. Uspenskii, and A. R. Oganov, “Method for Simultaneous Prediction of Atomic Structure and Stability of Nanoclusters in a Wide Area of Compositions,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 10, no. 1, pp. 102–106, Jan. 2019, doi: 10.1021/acs.jpcclett.8b03510.
- [4] G. Kresse and J. Hafner, “Ab initio molecular dynamics for liquid metals,” *Phys. Rev. B Condens. Matter*, vol. 47, no. 1, pp. 558–561, Jan. 1993, doi: 10.1103/physrevb.47.558.
- [5] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set,” *Phys. Rev. B Condens. Matter*, vol. 54, no. 16, pp. 11169–11186, Oct. 1996, doi: 10.1103/physrevb.54.11169.
- [6] P. E. Blöchl, “Projector augmented-wave method,” *Phys. Rev. B Condens. Matter*, vol. 50, no. 24, pp. 17953–17979, Dec. 1994, doi: 10.1103/physrevb.50.17953.
- [7] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868, Oct. 1996, doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- [8] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, and M. J. Frisch, “Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields,” *J. Phys. Chem.*, vol. 98, no. 45, pp. 11623–11627, Nov. 1994, doi: 10.1021/j100096a001.
- [9] S. V. Lepeshkin, V. S. Baturin, A. S. Naumova, and A. R. Oganov, “‘Magic’ Molecules and a New Look at Chemical Diversity of Hydrocarbons,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 13, no. 32, pp. 7600–7606, Aug. 2022, doi: 10.1021/acs.jpcclett.2c02098.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛЯРНОГО КРИСТАЛЛА ЛЕЙЦИНА

Волкова Т.Г.¹, Таланова И.О.²

¹ Ивановский государственный университет, Иваново

² Ивановский государственный медицинский университет

tgvolkova@yandex.ru

К исследованию структуры биологических молекулярных систем в последние два десятилетия сохраняется повышенный интерес. Рентгеноструктурный анализ L-лейцина показал, что карбоксильные и аминогруппы связаны водородными связями в двойном слое [1]. Методом нейтронной дифракции также было установлено разделение структуры на слои – гидрофобный и гидрофильный (рис. 1) [2].

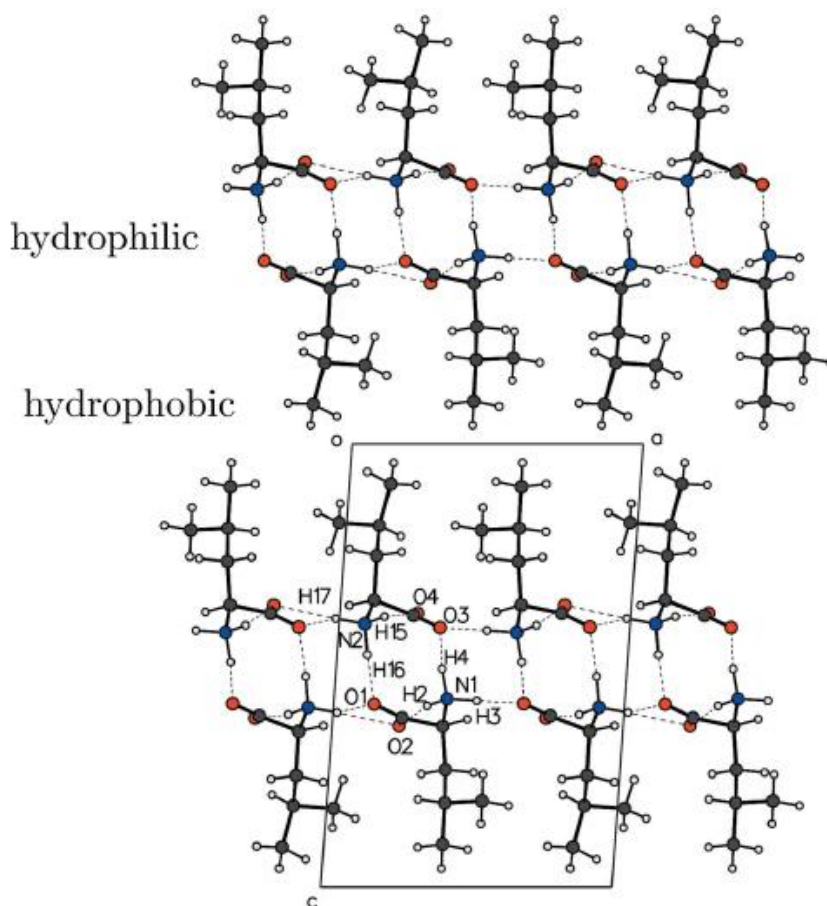


Рисунок 1. Разделение кристаллической упаковки лейцина на гидрофильный и гидрофобный слои.

В настоящей работе представлены результаты моделирования фрагмента кристалла лейцина, состоящего из пяти молекул (рис. 2) и построенного на основе результатов рентгеноструктурных исследований, содержащихся в Кембриджской кристаллографической базе данных [3]. Расчеты структур проведены с помощью метода DFT с использованием функционала B97D с базисами 6-31++G** в программе Gaussian03 [4]. Чтобы сохранить взаимное расположение молекул в фрагменте, наиболее приближенном к кристаллической структуре, моделирование было выполнено методом частичной оптимизации геометрии. Положения тяжелых атомов (азота, углерода и кислорода) были зафиксированы, а варьировались только положения атомов водорода, вовлеченных в образование водородных связей.

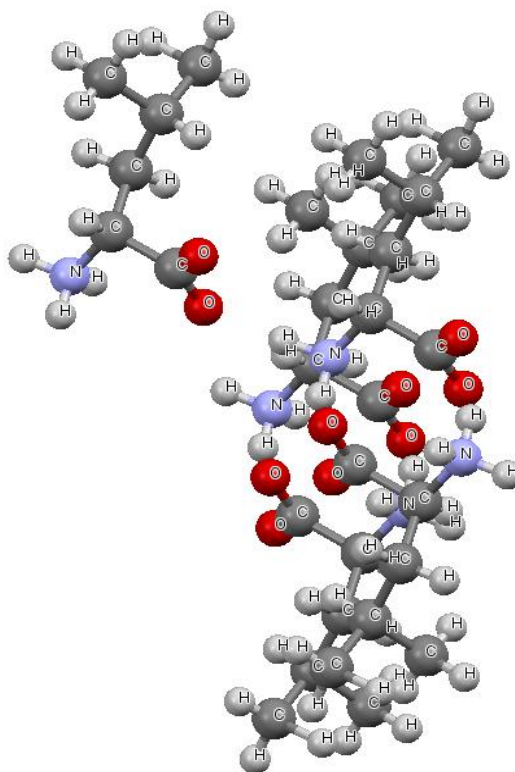


Рисунок 2. Модель фрагмента молекулярного кристалла лейцина.

В кристаллической упаковке одна молекула лейцина образует прочную водородную связь ($\text{N-H}\cdots\text{O}$) с соседней молекулой, что приводит к образованию одномерной цепочки молекул (рис. 3). Каждая молекула в этой одномерной цепочке может одновременно взаимодействовать еще с двумя молекулами соседней цепи также посредством водородных связей.

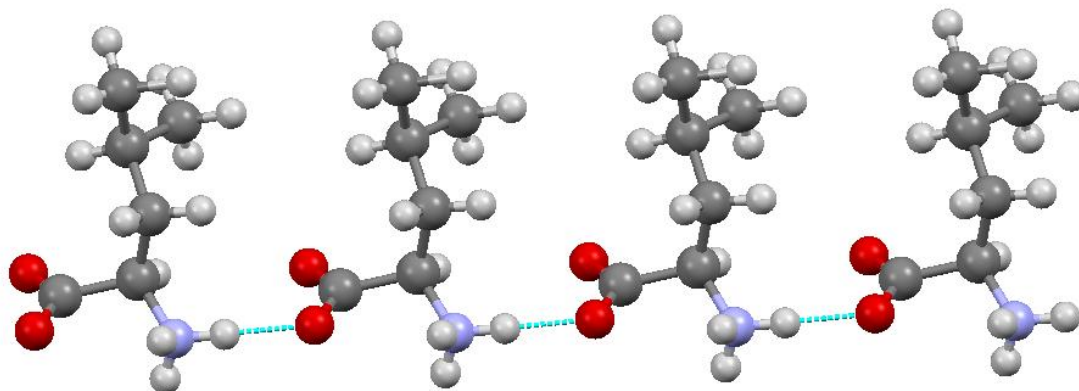


Рисунок 3. Одномерная цепочка молекул лейцина.

Таким образом, одна молекула лейцина участвует в образовании шести водородных связей, три из которых связаны с донорными взаимодействиями протонированной аминогруппы и еще три – с акцепторными взаимодействиями депротонированной карбоксильной группы. Кислород карбоксильной группы действует как раздвоенный акцептор. Этот факт объясняет разницу в длинах связи углерод-кислород. Так, например, если кислород участвует в образовании двух водородных связей, то длина связи углерод-кислород составляет 1.277 \AA , а если только одной Н-связи, то значение равно 1.253 \AA .

Также моделирование показало, что водородные связи, образующиеся при взаимодействии amino- и карбоксильной группы в молекулярных кристаллах лейцина, имеют одинаковый механизм образования, но отличаются по энергии.

Список литературы

1. Harding, M. M., Howieson, R. M. L-Leucine. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. 1976. 32(2). P.633-634.
2. Binns J., Parsons S., McIntyre G.J. Accurate hydrogen parameters for the aminoacid L-leucine // *ActaCryst. B*. 2016. Vol. 72. P.885-892.
3. Кембриджская кристаллографическая база данных, Cambridge Crystallographic Date Centre (CCDC): <http://www.ccdc.com.ac.uk>.
4. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, Jr.J.A. Montgomery, T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople. Program package Gaussian 03, Revision B.04. *Gaussian Inc: Pittsburgh, PA*. 2003. 43p.

СТРУКТУРООБРАЗУЮЩИЕ МОТИВЫ, ПОЛИМОРФИЗМ И ОСОБЕННОСТИ КР-СПЕКТРОВ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ СОЛЕЙ АНТИДЕПРЕССАНТА РАЗАГИЛИНА

Дрозд К.В.¹, Венер М.В.², Воронин А.П.¹, Перлович Г.Л.¹

¹ Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново

² Институт общей и неорганической химии Н.С. Курнакова РАН, Москва

apv@isc-ras.ru

Упаковочный полиморфизм молекулярных кристаллов представляет собой редкий и малоизученный феномен, имеющий большое значение как для фундаментальной и прикладной кристаллохимии, так и для прикладного дизайна новых материалов для фармацевтики, нелинейной оптики и электроники за счёт возможности детально исследовать на его примере влияние слабых нековалентных сил на упаковочную энергию и термодинамическую стабильность различных полиморфных форм. [1,2].

В ходе исследования нами были получены и охарактеризованы с помощью комбинации экспериментальных и теоретических методов три новые солевые формы антидепрессанта разагилина [3] с фармацевтически приемлемыми противоионами. Кристаллические структуры полученных форм, а также коммерческой соли разагилина мезилата были расшифрованы на основании рентгеноструктурного анализа от монокристалла. В ходе экспериментов по кристаллизации разагилина гидрооксалата было обнаружено, что соль осаждается совместно в виде смеси двух полиморфных модификаций. Структурообразующая роль и исключительная устойчивость водородносвязанных цепочек гидрооксалат-ионов в кристаллах разагилина гидрооксалата были подтверждены на основании анализа данных Кембриджской базы структурных данных (CSD). В обоих полиморфах бифуркатные водородные связи между симметричными N^+ -H группами разагилина и неподелёнными электронными парами атомов кислорода ближайших гидрооксалат-ионов объединяют соседние цепочки в волнистые 2D слои, расположенные параллельно кристаллографической плоскости (0 0 1). Поскольку топология водородных связей в обеих полиморфных формах разагилина гидрооксалата идентична, полиморфизм в данной системе может быть классифицирован как упаковочный. Различия в упаковке Форм I и II большей частью вызваны различной взаимной ориентацией водородносвязанных 2D слоёв и отличиями в конформации катиона разагилина (Рисунок 1). Отличия в относительной стабильности полиморфов были исследованы с помощью количественного анализа нековалентных взаимодействий и расчётов энергии кристаллической решётки.

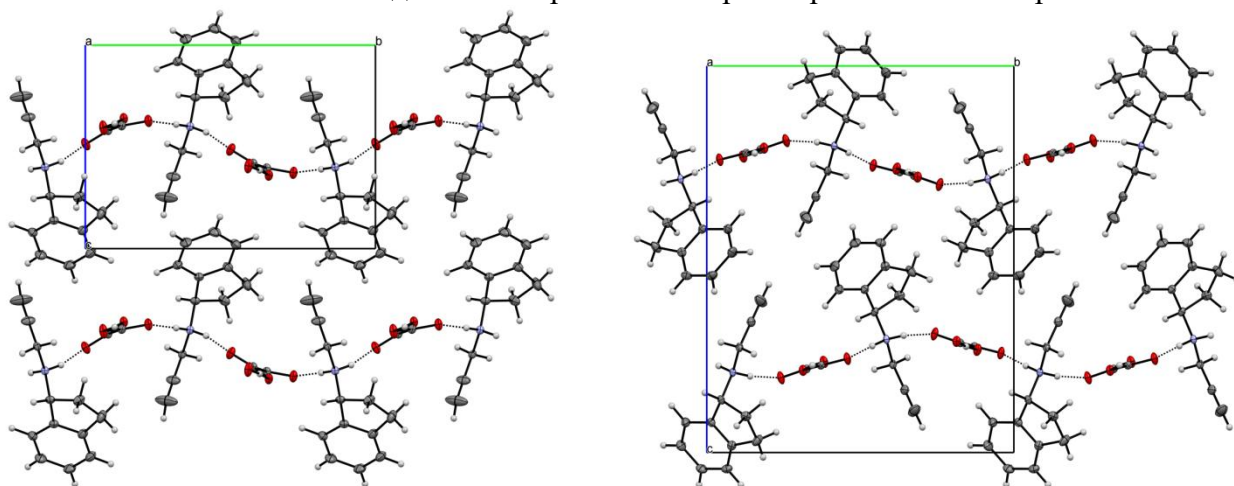


Рисунок 1. Упаковки молекул в Форме I (слева) и Форме II (справа) разагилина гидрооксалата.

Проведённый анализ Кембриджской базы структурных данных показал, что гидрооксалат-ион в многокомпонентных кристаллах склонен к образованию цепочечных мотивов с

различной топологией. Из 366 органических кристаллов из CSD, содержащих анион гидрооксалата, в 254 структурах ионы ассоциированы в бесконечные цепочки вдоль одной из кристаллографических осей. Расчёты изолированных цепочек гидрооксалатов и их агрегатов с помощью теории функционала плотности с 1D периодическими граничными условиями показали, что для образования стабильных структур требуется наличие подходящих молекул противоиона с минимум двумя донорными группами. Таким образом, сочетание цепочек гидрооксалат-ионов с катионами моно- и дивалентных четвертичных аминов представляет собой пригодный для кристаллохимического дизайна устойчивый протяжённый синтонный строительный модуль (long-range Aufbau synthon module) [4], что обуславливает распространённость данного типа упаковки в солях гидрооксалат-аниона с органическими катионами.

Отнесение характеристических полос в КР-спектре в области $100 - 108 \text{ см}^{-1}$ к колебаниям $\text{C}\equiv\text{N}$ группы было проведено с помощью периодических квантовохимических расчётов. В ТГц диапазоне теоретические КР-спектры демонстрируют хорошее соответствие эксперименту (Рисунок 2). Дополнительные расчёты КР-спектров для нескольких кристаллов структурно родственных органических соединений, содержащих фрагмент $\text{C}\equiv\text{N}$, подтвердили, что колебания данной группы характеризуются активной КР-полосой, расположенной в области $100 - 115 \text{ см}^{-1}$.

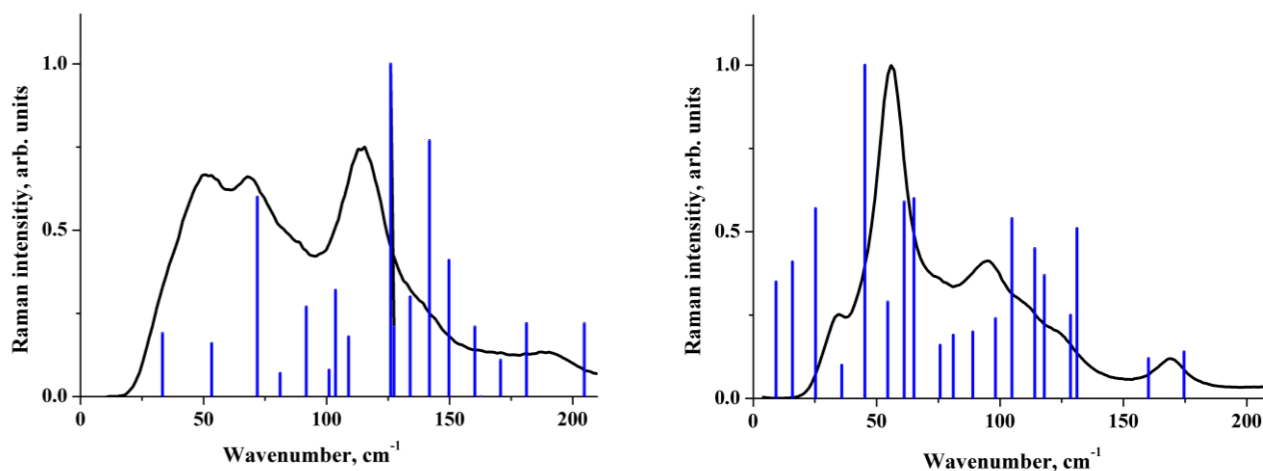


Рисунок 2. Низкочастотные КР-спектры Формы I (слева) и Формы II (справа) разагилина гидрооксалата. Экспериментальные (чёрная кривая) и расчётные данные (синие полосы).

Данная работа была поддержана грантом Российского научного фонда (проект 22-13-00031). Авторы благодарят Верхневолжский центр коллективного пользования научным оборудованием за помощь в выполнении рентгенофазового и КР-спектроскопического анализа

Литература

1. J. Pharm. Sci 1969, 58(8), 911, doi:10.1002/jps.2600580802
2. Bernstein J. Polymorphism in molecular crystals. International Union of Crystal, 2020
3. Neurosci Lett. 2002, 326(2), 105–8, doi:10.1016/s0304-3940(02)00332-4
4. CrystEngComm 2010, 12, 817, doi: 10.1039/B910915C

МАСС-СПЕКТРЫ ЭЛЕКТРОННОГО УДАРА ГЕМИПОРФИРАЗИНА КОБАЛЬТА: ЭКСПЕРИМЕНТ И ТЕОРИЯ

Вьялкин Д.А., Рыжов И.В., Ерошин А.В., Жабанов Ю.А., Исляйкин М.К.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново

vyalkinda@gmail.com

Гемипорфиразины относятся к неароматичным макрогетероциклам типа АВВВ, что влияет на их физические и химические свойства и выделяет среди прочих схожих типов соединений. В последние годы внимание ученых для данного класса соединений привлекает возможность применения в качестве окрашивающих веществ, а также использование в качестве платформы для обширных структурных модификаций. В данной работе речь пойдет о составе пара и энтальпии сублимации комплекса гемипорфиразина с кобальтом (**СоНр**), а также о моделировании масс-спектров **СоНр** с использованием программы QСхMS, реализованной в программном пакете xTV [1].

Масс-спектрометрическое исследование процесса сублимации эффузионным методом Кнудсена **СоНр** проводилось с использованием магнитного масс-спектрометра МИ-1201, модифицированного для термодинамических исследований. Твердый образец испаряли из эффузионной ячейки из нержавеющей стали. Отношение площади испарения к площади эффузионного отверстия ячейки составляло около 1000. Температуру ячейки измеряли с помощью вольфрам-рениевой термодомы W-Re 5/20. Масс-спектры регистрировали в вакууме 10^{-7} Торр. Ускоряющее напряжение составляло 5 кВ во всех случаях. Ток эмиссии катода составлял $I_{\text{emis}} = 0,5$ мА. Масс-спектры были зарегистрированы при температуре 540К при ионизирующих напряжениях 35 и 50 В.

Для моделирования теоретических масс-спектров использовалась программа QСхMS – программа на основе квантовой химии, которая позволяет моделировать масс-спектры с использованием молекулярной динамики Борна-Оппенгеймера. Доступным методом для моделирования масс-спектров и сопоставления с экспериментальными данными является метод электронной ионизации (EI) [2], который увеличивает внутреннюю энергию молекулы в рамках моделирования методом молекулярной динамики, что приводит к разрыву связей, фрагментации и т.д. Теоретические масс-спектры были получены для температуры 540К и ионизирующего напряжения 35 и 50 В.

Пример масс-спектра, зарегистрированного при $U_{\text{ion}}=50$ В, приведен на Рисунке 1 (а). В качестве наиболее характерных полос можно отметить максимумы с массами 494, 467, 247 и 185 а.е.м. Отметим, что интенсивности подавляющего большинства осколочных ионов не превышают 10%. Подобное распределение может свидетельствовать о высокой устойчивости структуры при испарении в данных условиях. Любопытно, что ион $[\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_3]^+$ имеет высокую интенсивность (18.6 % от интенсивности молекулярного пика) в масс-спектре при $U_{\text{ion}}=50$ В, но практически отсутствует в спектрах с более низкими ионизирующими напряжениями. Вероятно, это можно объяснить существованием энергетического барьера, не позволяющего протекать фрагментации по пути образования данного иона.

Также в масс-спектрах был обнаружен двухзарядный молекулярный ион, имеющий массу 247 а.е.м. По сравнению с однозарядным ионом, интенсивность соответствующего пика более чувствительна к изменению U_{ion} .

В смоделированных масс-спектрах интенсивность фрагментов также подвергается изменению примерно в 2-3 раза при увеличении ионизирующего напряжения (Таблица 1).

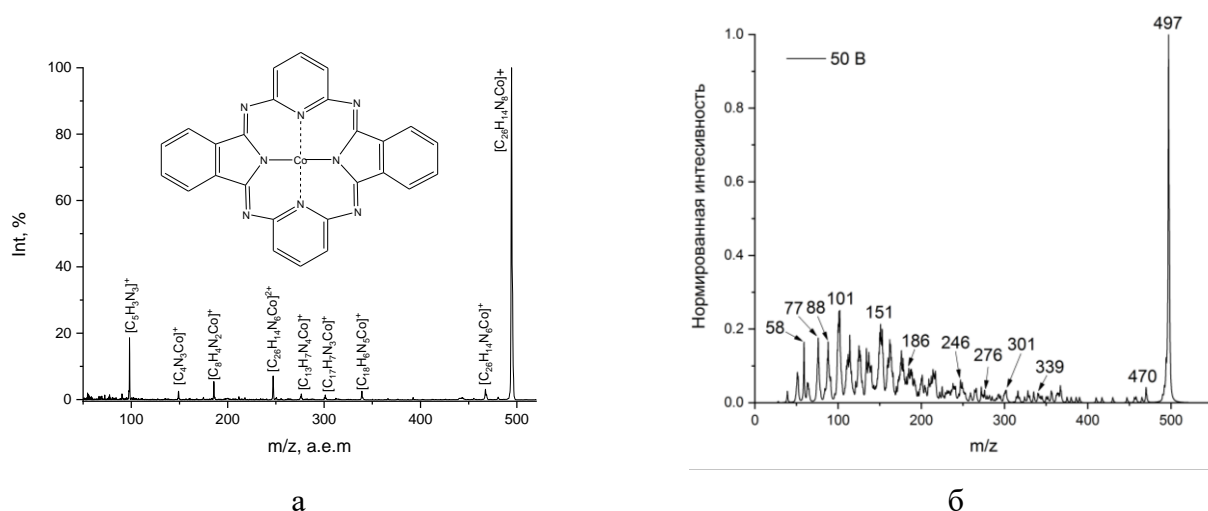


Рисунок 1. Зарегистрированные (а) и смоделированные (б) масс-спектры **СоНр** при $U_{\text{ion}}=50$ В.

Сравнивая зарегистрированные и смоделированные масс-спектры при одинаковом ионизирующем напряжении, хочется отметить, что в случае смоделированных масс-спектров интенсивность соответствующих фрагментов больше примерно в 2-3 раза. Однако, выделяются фрагменты с такими массами как 339, в случае 35 В и 50 В, и 247 при 50 В. В смоделированных масс-спектрах присутствует большое количество ионов в области низких масс (до 200), которые обладают высокой интенсивностью, но в зарегистрированных масс-спектрах в данной области отмечается всего три интенсивных фрагмента. Пример смоделированного масс-спектра представлен на Рисунке 1 (б).

Таблица 1. Ионный состав **СоНр** в зарегистрированных и смоделированных масс-спектрах.

Ион	35 В		35 В (теор)		50 В		50 В (теор)	
	m/z	Int(%)	m/z	Int(%)	m/z	Int (%)	m/z	Int(%)
$[\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{N}_8\text{Co}]^+$	494	100	497	100	494	100	497	100
$[\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{Co}]^+$	467	3.4	470	8	467	3.1	470	4
$[\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{Co}]^+$	339	3.7	339	3	339	2.5	339	2
$[\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_3\text{Co}]^+$	301	0.9	301	3	301	1.4	301	3
$[\text{C}_{13}\text{H}_7\text{N}_4\text{Co}]^+$	276	1.1	276	3	276	1.6	276	3
$[\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{N}_8\text{Co}]^{2+}$	247	1.2	247	2	247	7.1	247	6
$[\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{Co}]^+$	185	2.9	185	4	185	5.5	185	9
$[\text{C}_4\text{N}_3\text{Co}]^+$	149	2.5	151	11	149	2.5	151	21
$[\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_3]^+$	98	-	101	7	98	18.6	101	25
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2]^+$	90	-	88	6	90	1.7	88	16
$[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]^+$	77	-	77	10	77	1.5	77	17
$[\text{C}_4\text{N}_2]^+$	72	1.4	-	-	72	1.4	-	-
$[\text{Co}]^+$	58	1.1	58	5	58	2	58	16

Также в ходе эксперимента была получена температурная зависимость интенсивности молекулярного иона (Рисунок 2) в интервале температур при $T = 481-544\text{K}$. Установлено, что в данном диапазоне происходил конгруэнтный переход в газовую фазу. Зависимость $\ln(IT) = f(1000/T)$ близка к прямой линии (коэффициент корреляции составил 0.999). Энтальпия сублимации **СоНр** рассчитана с помощью линейной регрессии с использованием уравнения Клапейрона-Клаузиуса и составила $212(2)$ кДж/моль.

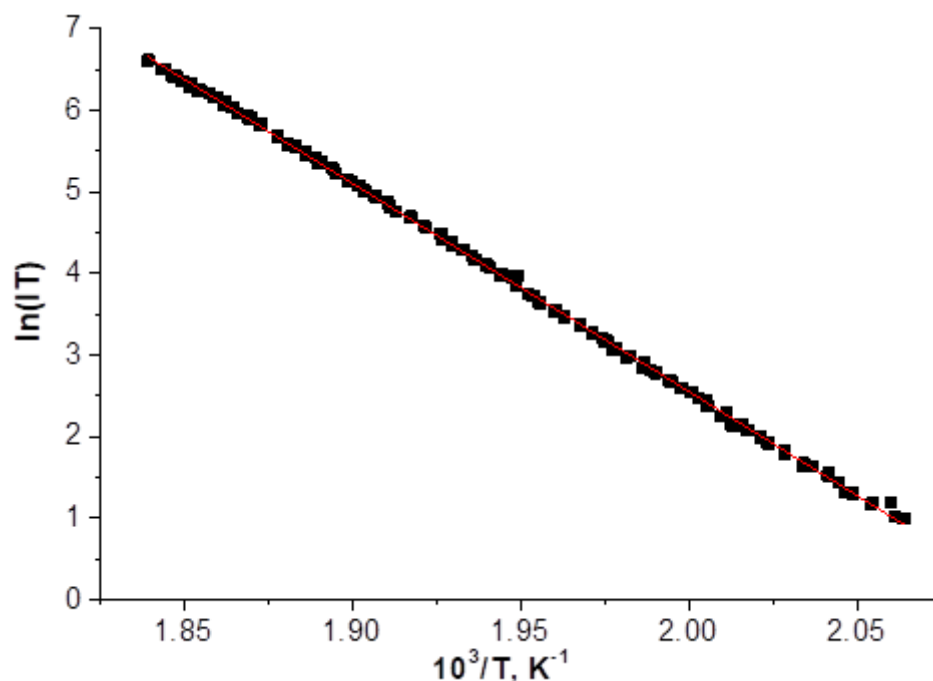


Рисунок 2. График зависимости $\ln(IT) = f(1000/T)$ для молекулярного иона.

Таким образом в ходе исследования были проанализированы масс-спектры гемипорфирина кобальта при разном ионизирующем напряжении, сравнены с теоретическими масс-спектрами, которые дают представление о фрагментации исследованного комплекса и получена энтальпия сублимации.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 24-73-10107.

Список литературы

1. Chem. Sci. 2017, 8, 4879–4895, DOI: 10.1039/C7SC00601B
2. ACS Omega. 2019, 4 (12), 15120-15133, DOI: 10.1021/acsomega.9b02011

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МОЛЕКУЛ ОКСОХЛОРИДОВ МЕТАЛЛОВ VI В ГРУППЫ

Гаджимурадов С. Г.¹, Сулейманов С. И.^{1,2}, Абдулагатов И. М., Абдулагатов А. И.

¹ Дагестанский государственный университет, г. Махачкала, Россия

² Институт физики ДФИЦ РАН, г. Махачкала, Россия

e-mail: gadjimuradov.sadr1@gmail.com

Квантово-химическое моделирование термодинамических параметров молекул становится все более важным в современных исследованиях и разработках, поскольку оно позволяет существенно сократить время и затраты на проведение физических экспериментов. Благодаря этому методу, можно заранее прогнозировать поведение молекул в различных условиях, включая стабильность и энергетические характеристики. Особенно важно это для материаловедения, фармацевтики и химии, где термодинамические параметры, такие как энтальпия, энтропия и свободная энергия, оказывают ключевое влияние на эффективность и свойства получаемых веществ.

В данной работе квантово-химические расчёты были использованы для оценки энергии Люмпинга, стабильности и реакционной способности соединений, а также сравнение с экспериментальными данными геометрических параметров молекул реагентов и ИК-спектроскопических данных. В качестве молекул реагентов были выбраны 4 и 6 координированные молекулы оксохлоридов Cr (VI), Mo(VI), W(VI) методом DFT/PBE/def2-TZVP.

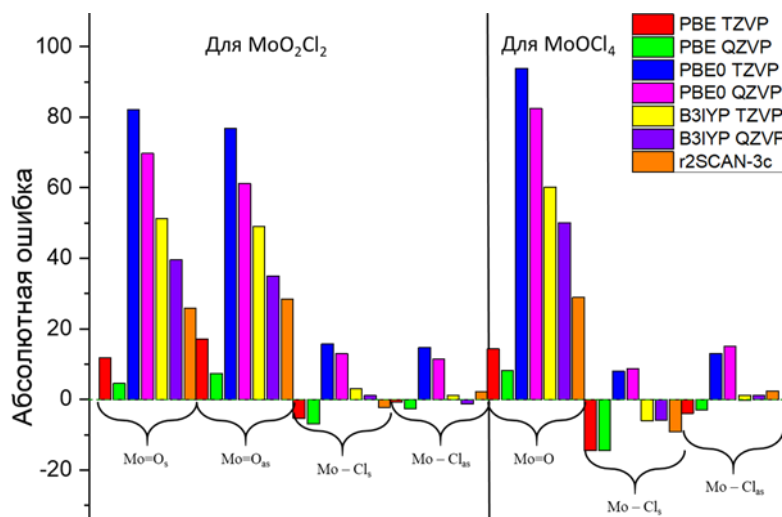


Рисунок 1. Погрешность методов в расчете частот ИК-спектров молекул оксохлоридов молибдена MoOCl_4 и MoO_2Cl_2 .

Согласно данным расчетов, наилучшей сходимостью экспериментальными данными обладает метод PBE.

Было также с помощью расчетов подтверждено что 5 и 6 координированные, хлор содержащие соединения неустойчивы, а самым устойчивым из оксихлоридов является диоксид хлорид вольфрама. С увеличением радиуса центрального атома и уменьшением координационного числа центрального атома прогнозируется увеличение стабильности соединения.

КОМПЛЕКСЫ ЗОЛОТА(III) С ГИДРАЗОНАМИ ВИТАМИНА В₆ И АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОГИДРАЗИДОВ: СТРОЕНИЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПО ДАННЫМ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Гамов Г.А., Пименов О.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново
ggamov@isuct.ru

Пиридоксаль, пиридоксамин, пиридоксин и их 5-фосфаты взаимоконвертируемы в организме и объединены под названием витамин В₆ [1]. Эти соединения служат коферментами в нескольких десятках классифицированных биохимических активностей и регулируют такие важные процессы как декарбоксилирование, де- и трансаминирование. Обе альдегидные формы витамина В₆, пиридоксаль (PL) и пиридоксаль-5-фосфат (PLP), могут образовывать разные основания Шиффа и гидразоны, проявляющие собственную биологическую активность. Дополнительное биологическое действие может быть приобретено этими соединениями при комплексообразовании с ионами металлов. В частности, комплексы золота(III) рассматриваются как потенциальные противоопухолевые и противомикробные агенты.

В наших работах [1, 2] исследовано комплексообразование тетрахлороаурата(III) с гидразонами, производными пиридоксаль-5-фосфата и пиридоксаля, при помощи совокупности методов, включая квантовохимические расчеты, выполненные в рамках теории функционала плотности (B3LYP). Результаты работы показывают, что фосфатная группа не участвует в образовании комплекса. Все лиганды хелатируют ион золота(III), координируясь к нему через иминный атом азота и атомы кислорода фенильной и карбонильной групп (Рис. 1). Координационная сфера металла сохраняет локальную симметрию, близкую к точечной группе D_{4h}. Хлорид-ион занимает оставшееся четвертое место в ней. Согласно расчётам установлено, что протоны присоединяются к ионизированным комплексам золота(III) с гидразонами пиридоксаль-5-фосфата и пиридоксаля в следующем порядке: сперва к иминному атому азота, затем к гетероатому азота во фрагменте витамина В₆. (Рис. 1) Электронные спектры поглощения комплексов, смоделированные в рамках TD DFT (CAM-B3LYP), имеют выраженный π-π* характер с некоторым вкладом полос, отвечающих переносу заряда лиганд - металл. Наличие фосфатной группы приводит к увеличению длины связи между металлом и донорными атомами лиганда, что согласуется с отмеченной экспериментально меньшей устойчивостью комплексов золота(III) с гидразонами пиридоксаль-5-фосфата.

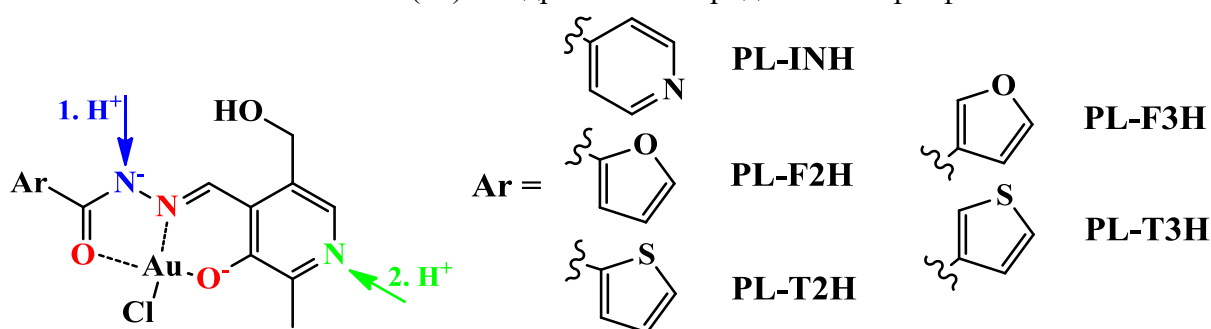


Рисунок 1. Предполагаемая общая структура незаряженного комплекса золота(III) с гидразонами пиридоксаля, обозначенными как: **PL-INH** (Ar = 4-пиридил); **PL-F2H** (Ar = 2-фурил); **PL-F3H** (Ar = 3-фурил); **PL-T2H** (Ar = 2-тиенил); **PL-T3H** (Ar = 3-тиенил)

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект 22-73-10009, <https://rscf.ru/project/22-73-10009/>

Список литературы

1. Molecules 2022, 27, 7346, doi: 10.3390/molecules27217346
2. Int. J. Mol. Sci. 2024, 25, 5046, doi: 10.3390/ijms25095046

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА МЕТАЛЛ-КИСЛОРОД В ЛИТИЙ-ОБОГАЩЕННЫХ СЛОИСТЫХ ОКСИДАХ С ОКИСЛЕННОЙ АНИОННОЙ ПОДРЕШЕТКОЙ

Говоров Д.Н., Боев А.О., Аксенов Д.А.

Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия
d.govorov@skoltech.ru

Увеличение удельной ёмкости литий-ионных батарей может способствовать дальнейшему совершенствованию и распространению технологий хранения и транспортировки энергии. Одним из типов материалов, способных выполнять роль катода и перспективных с точки зрения высокой удельной ёмкости, являются слоистые оксиды общей формулы $\text{Li}_{1+x}\text{TM}_{1-x}\text{O}_2$, где ТМ – переходный металл. Данные материалы проявляют негативный эффект значительной релаксации потенциала, препятствующий их коммерческому применению. Причины данного эффекта остаются дискуссионными, и одной из гипотез является медленный перенос заряда металл-кислород [1].

В нашей работе мы изучаем электронную структуру в $\text{Li}_{72}\text{Mn}_{35}\text{Ni}_1\text{O}_{108}$ и $\text{Li}_{70}\text{Mn}_{35}\text{Ni}_1\text{O}_{108}$ при окислении кислорода с помощью многодетерминантных квантово-химических методов и теории функционала плотности. Мы установили, что образование вакансий Li способствует локализации дырки на кислороде с образованием O^- , но не переносу электрона с кислорода на никель, поскольку в таком случае наблюдается гибридизация р-орбиталей O и d-орбиталей Mn и Ni. Обсуждается роль несвязывающей орбитали на O [2], чьё участие в переносе заряда ранее предполагалось в качестве причины обратимого окисления кислорода и, следовательно, высокой ёмкости катодов из данных материалов. Наиболее важным из полученных результатов является несоответствие константы скорости перехода $\text{Ni}^{2+}\text{O}^- \rightarrow \text{Ni}^{3+}\text{O}^{2-}$ и характерного времени процесса релаксации потенциала, что, с высокой вероятностью говорит об отсутствии связи между данным процессом и конкретным механизмом переноса заряда металл-лиганд.

Результаты нашей работы свидетельствуют о необходимости применения более точных квантово-химических методов для описания электронной структуры слоистых оксидов и происходящих в них процессов окисления-восстановления.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант 23-73-30003).

1. Biao Li et al., 2021, *Nature Chemistry*. **13**. 1070-1080.
2. Gaurav Assat, Jean-Marie Tarascon, 2018. *Nature Energy*. **3**. 373-386.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗМЕРОВ ТИАЗОЛО[3,2-с]ХИНАЗОЛИНИЯ, ОБРАЗОВАННЫХ ПРИ ЭКЗО- И ЭНДОЦИКЛИЗАЦИИ

Григорьева Е.А., Бахтеева Е.И., Большаков О.И., Барташевич Е.В.

Южно-Уральский государственный университет, Челябинск

KateGrig@inbox.ru

Гетероциклические соединения считаются одним из наиболее значимых и практически важных классов органических соединений, так как многие из них обладают разнообразной физиологической активностью [1]. Среди конденсированных гетероциклических систем, соединения, содержащие кроме атома азота и другие гетероатомы (S, O) с точки зрения физиологического действия, зачастую представляют значительно больший интерес, чем соответствующие им моноциклические соединения.

В данной работе проведено моделирование гетероциклических систем. Объектами моделирования выступил ряд новых синтезированных соединений с катионами (рис. 1) 3-галогенметил-3-метил-2,3-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-с]хиназолиния (**3**, **4a**) образованных в результате процессов галогенирования 4-металлилсульфанилхиназолина (**2**) под действием брома или иода. Соединение **2** получено алкилированием хиназолин-4(3H)-тиона (**1**) 2-метил-3-хлорпропеном в 2-пропанол, в присутствии гидроксида калия. На практике в результате циклизации предпочтительно образуется экзо- продукт.

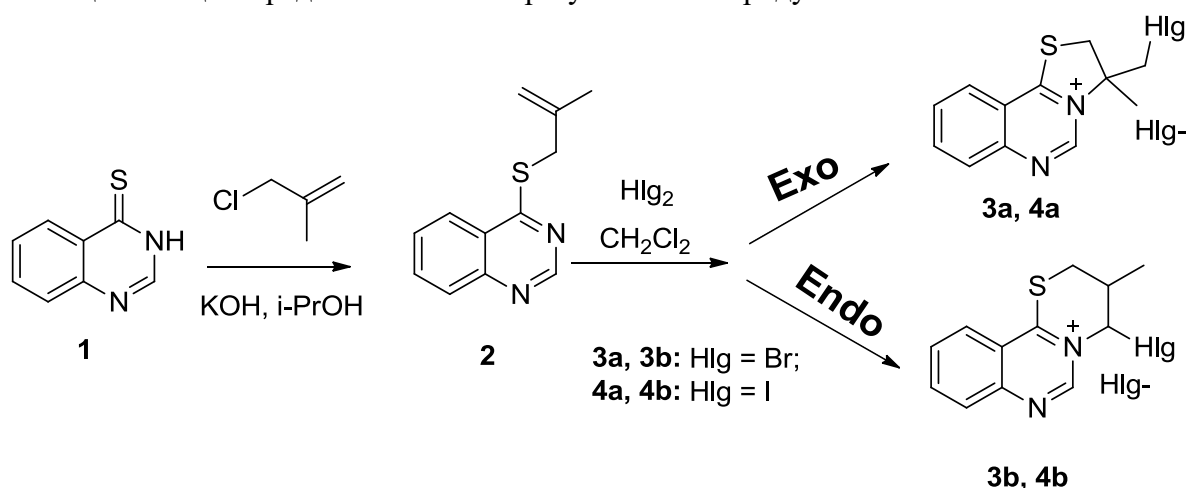


Рисунок 1. Схема получения соединений 3-галогенметил-3-метил-2,3-дигидро[1,3]тиазоло[3,2-с]хиназолиния (**3a**, **4a**)

Построение квантово-химических моделей гетероциклических катионов в газовой фазе выполнено в рамках теории функционала плотности с использованием функционала PBE0 и базисного набора DZVP2 в программе FireFly 8.2.0 [2]. Проведена оптимизация геометрии структур, проверка на отсутствие мнимых частот, выполнено сравнение конформационного состояния катионов с тем, которое наблюдается в кристаллах.

Для каждого выбранного соединения построена пара структур, получение которых вероятно при протекании как экзо-, так и эндоциклизации. Отметим, что по данным РСА всегда наблюдается только один из возможных продуктов. Для пар изомеров, являющихся изоэлектронными системами и получающимися в результате экзо- или эндоциклизации, было произведено сравнение рассчитанных значений полной энергии, E_{exo} и E_{endo} соответственно. При построении структуры **4a** учитывали имеющиеся данные РСА. Для структур **3a** и **4a** дополнительно построены пары конформационных изомеров структур (рис. 2).

Для изомерных пар, получаемых при экзо- и эндоциклизации, проведено детальное сравнение рассчитанных значений полной энергии (рис. 3). Квантово-химические расчеты

подтверждают различия в конформационной стабильности катионов с тиазольным циклом (псевдо-экваториальное и псевдо-аксиальное положение CH_2Hal -группы), образованных в результате галогенирования и указывают на термодинамическую предпочтительность экзо-продукта.

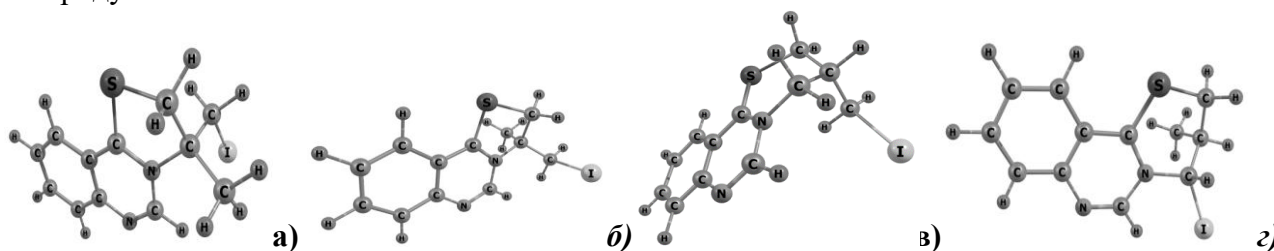


Рисунок 2. Примеры моделей катионов соединения **4a**, полученных при экзо- (а, б) и эндоциклизации (в, г) соответствующих замещенных хиназолинов

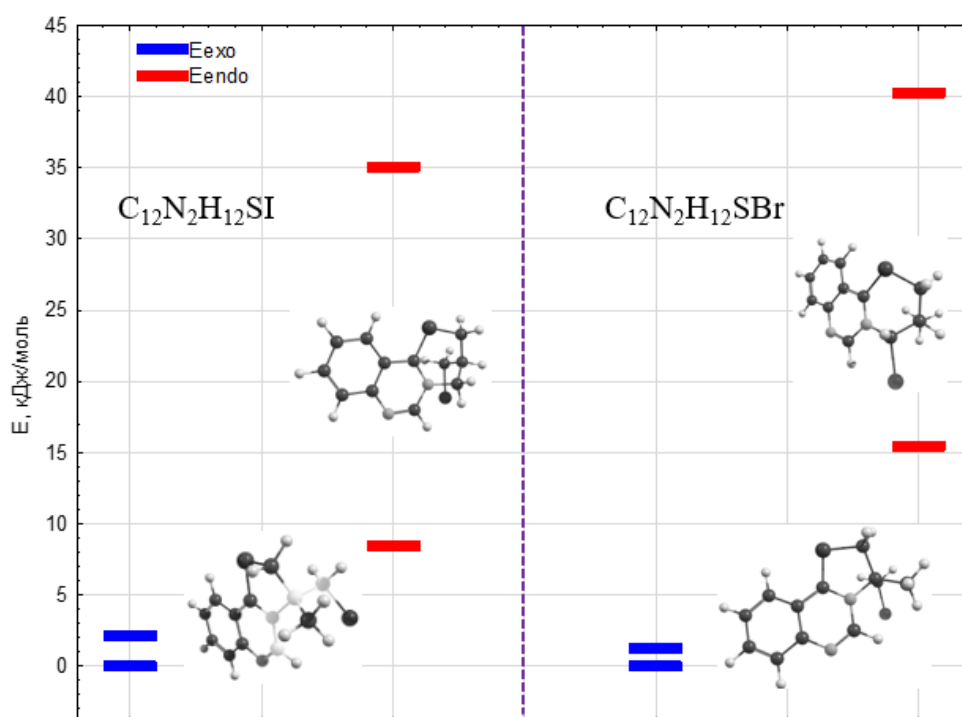


Рисунок 3. Энергетическая диаграмма, иллюстрирующая энергию продуктов экзо- и эндоциклизации

Таким образом, одной из причин формирования кристаллической структуры продуктов экзоциклизации, наблюдаемой в PCA, является термодинамическая предпочтительность этих структурных изомеров.

Список литературы

1. Khan I., Ibrar A., Abba, N., Saeed A. Recent advances in the structural library of functionalized quinazoline and quinazolinone scaffolds: Synthetic approaches and multifarious applications //European Journal of Medicinal Chemistry. – 2014. – Т. 76. – С. 193-244.
2. Alex A. Granovsky, Firefly version 8, [www
http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html)

О ПРИРОДЕ СВЯЗИ АЗОТ-ЦЕНТРАЛЬНЫЙ АТОМ В МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ НЕМЕТАЛЛОВ

Даниленко А.А., Лазовский Д.А., Стужин П.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново
anton123dan@mail.ru

Макрогетероциклические соединения образуют комплексы почти со всеми элементами периодической системы. В наиболее типичном случае – макрогетероциклических соединений с металлами в координационном центре – взаимодействие атомов азота, входящих в координационную полость, и центрального атома металла реализуется за счет донорно-акцепторного взаимодействия, т.е. такие соединения можно назвать металлокомплексами. Однако, в случае макрогетероциклических соединений неметаллов, таких как бор, кремний, фосфор, природа связи не ясна.

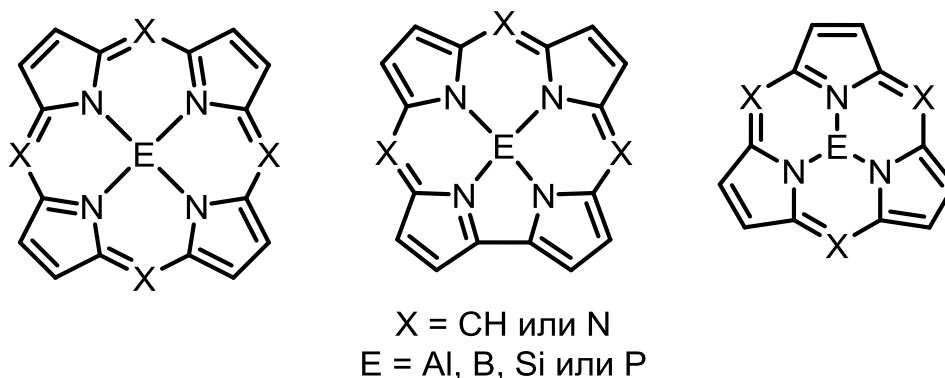


Рисунок 1. Структура рассмотренных в докладе макрогетероциклических соединений.

Макрогетероциклические соединения неметаллов можно рассматривать с двух различных точек зрения: как комплексные соединения, в которых неметаллы выступают в качестве координационного центра, и как амиды соответствующих кислот неметаллов. Согласно литературным данным, металлокомплексы макрогетероциклических соединений, в основном, обладают следующими свойствами: лабильность координационного центра (склонность к деметаллированию под действием кислот) [1], координация лигандов по аксиальному положению [2]. В то же время макрогетероциклические соединения неметаллов не обладают данными свойствами [3,4], что вызывает вопрос – возможно ли сопоставление в одном ряду макрогетероциклических металлокомплексов и их аналогов с неметаллами в качестве центрального атома.

В докладе будет рассмотрена природа связи азот-центральный атом в различных три- и тетрапиррольных макрогетероциклах, содержащих бор, алюминий, кремний и фосфор в качестве центрального атома. Природа связи проанализирована с использованием как NBO-анализа, так и с применением квантовой теории «Атомы в молекулах».

Список литературы

1. Berezin B.D., Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanine. Wiley, 1981
2. Успехи химии, 1980, 49, 2389.
3. Coord. Chem. Rev, 2015, 285, 52, doi: 10.1016/j.ccr.2014.11.002
4. Org. Biomol. Chem., 2021, 19, 1168-1190, doi: 10.1039/D0OB02299C

ДИАМИН-АЦЕТИЛАЦЕТОНАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ДИВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Евсеев Г.С.^{1,2}, Крючкова Н.А.^{1,2}, Викулова Е.С.¹

¹ Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск

² Новосибирский государственный университет, Новосибирск
g.evseev@g.nsu.ru

β -Дикетонатные комплексы металлов продемонстрировали эффективность в качестве прекурсоров для получения различных функциональных покрытий методом химического осаждения из газовой фазы (МOCVD). Этот метод позволяет прецизионно получать материалы с заданными характеристиками на поверхностях сложной геометрии, однако, накладывает специфические требования к используемым прекурсорам. Важнейшим из них, наряду с высокой летучестью, является термическая стабильность в конденсированной и газовой фазах, а также постоянство скорости массопереноса паров.

Многие β -дикетонаты (например, таких щелочноземельных или двухвалентных переходных (Mn, Fe, Co, Ni, Zn) металлов [1, 2]) образуют олигомеры, что понижает летучесть и создает проблемы для контроля состава газовой фазы. Для предотвращения олигомеризации и дополнения КЧ металлоцентров вводятся дополнительные лиганды, например, ди- или полиамины, полиглимы/краун-эфиры и др. Однако, такие комплексы склонны к отщеплению этих нейтральных молекул, особенно в случае не содержащих фтор β -дикетонатных лигандов. Поэтому в контексте эффективного дизайна перспективных МOCVD прекурсоров, актуальна разработка теоретических подходов к предсказанию относительной стабильности таких комплексов.

Как правило, подобные квантово-химические исследования рассматривают влияние β -дикетонатных или нейтральных лигандов, не фокусируясь на эффекте металлоцентра [3]. В данной работе мы изучаем влияние катиона двухвалентного металла ($M = \text{Mg, Co, Ni, Zn}$) на стабильность комплексов вида $[\text{M}(\text{tmeda})(\text{acac})_2]$, которые сочетают доступные нефторированные лиганды ($\text{tmeda} = \text{N,N,N',N'}$ -тетраметилэтилендиамин, $\text{acac} = \text{ацетилацетонат}$). Экспериментально показано, что комплексы с $M = \text{Co, Ni, Zn}$ устойчивы на воздухе, более того, комплекс никеля применен в процессах газофазного осаждения [4], тогда как магниевый аналог разлагается на воздухе [5].

С целью нахождения инструментов для оценки стабильности опробованы следующие теоретические подходы: топологические анализы распределения электронной плотности Atoms in Molecules (AIM) и Non-covalent Interactions (NCI), Energy Decomposition Analysis (EDA), термохимическое моделирование отрыва лиганда tmeda в газовой фазе по теории функционала плотности (DFT, функционал PBE0) с электронными энергиями молекул, уточненными с помощью теории связанных кластеров с явным учетом электронной корреляции (DLPNO-CCSD(T)-F12).

Чтобы определить характер связей и оценить их относительную стабильность, проведен анализ распределения электронной плотности и зарядов на атомах по теории AIM. Найдено, что лапласиан в связевых критических точках положителен, т.е., связи атома М-О и М-Н имеют преимущественно ионный характер. Наибольшая электронная плотность характерна для связей Ni–O и Ni–N, в среднем 0.068 а.е. и 0.054 а.е., соответственно, со значениями лапласиана 0.39 а.е. и 0.23 а.е. Напротив, для $M = \text{Mg}$ характерно понижение значения электронных плотностей и лапласианов в связевых критических точках Mg–O (0.041 а.е. и 0.28 а.е.) и Mg–N (0.026 а.е. и 0.14 а.е.), что может быть первым маркером его пониженной стабильности.

Таблица 1. Заряды атомов по схеме AIM

Атом металла	Заряд на атоме металла	Заряды на атомах O	Заряды на атомах N
Mg	1.752	-1.245, -1.248, -1.248, -1.249	-0.998, -1.001
Co	1.409	-1.179, -1.184, -1.190, -1.191	-0.954, -0.957
Ni	1.329	-1.167, -1.171, -1.180, -1.183	-0.947, -0.947
Zn	1.410	-1.190, -1.191, -1.197, -1.201	-0.959, -0.961

Основываясь на зарядах атомов по схеме AIM (табл. 1), можно предположить, что комплекс магния имеет наибольшее электростатическое притяжение между лигандами и атомом металла. Тем не менее, вместе с предыдущим результатом, предполагающим пониженную стабильность комплекса магния на основании пониженных значений электронной плотности и ее лапласиана в связевых критических точках, не представляется возможным сделать однозначное заключение об относительной стабильности соединений $[M(\text{tmeda})(\text{acac})_2]$ $M = \text{Mg}$ и Ni .

Анализ водородных связей на молекулярных графах AIM (рис. 1) выявил, что для каждого комплекса характерно наличие 6 водородных связей $\text{CH}_{3\text{tmeda}} \dots \text{O}$, т. е. такие контакты не могут обуславливать различия в стабильности.

Для оценки слабых нековалентных взаимодействий применен метод NCI. Для $M = \text{Co}$, Ni и Zn , связи $M\text{--O}$ и $M\text{--N}$ характеризуются большими областями притягивающих взаимодействий, чем для $M = \text{Mg}$. Более того, комплекс магния отличается наиболее сильными отталкивающими взаимодействиями между лигандом tmeda и β -дикетонатным остовом, что, по-видимому, обуславливает его пониженную стабильность.

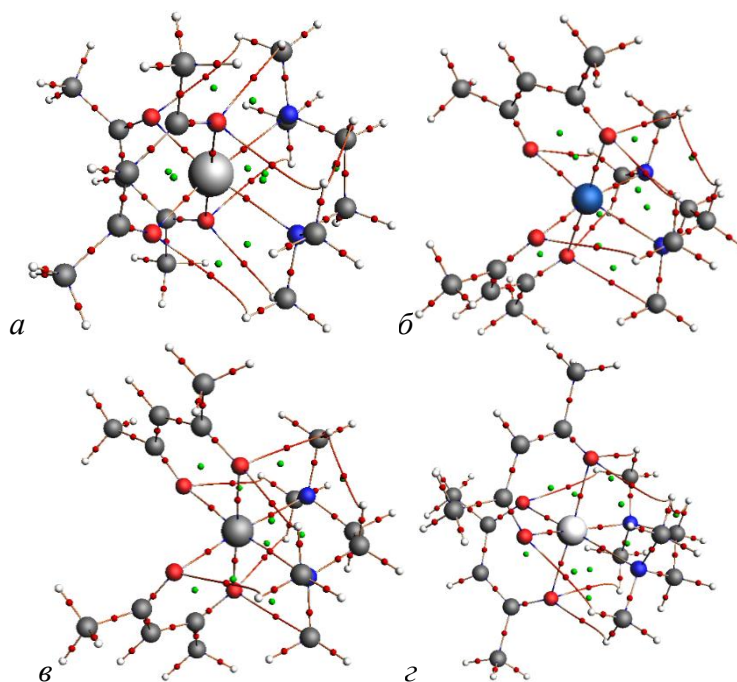


Рис. 1. Молекулярные графы AIM для $[M(\text{tmeda})(\text{acac})_2]$, $M = \text{Mg}$ (а), Co (б), Ni (в), Zn (г)
(линии – связевые пути, маленькие красные сферы – связевые критические точки, зеленые сферы – кольцевые критические точки)

Список литературы

1. Coord. Chem. Rev. 2000, 210(1), 279-328. doi: 10.1016/S0010-8545(00)00360-X
2. J. Am. Chem. Soc. 1968, 90(1), 38-46. doi: 10.1021/ja01003a008
3. Dalton Trans. 2023, 52(31), 10677-10688. doi: 10.1039/D3DT01282D

XI Всероссийская молодежная школа-конференция «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул»

4. ChemistrySelect. 2020, 5, 38, 11811-11816. doi: 10.1002/slct.202003410
5. IUCrData 2022, 7(11), x221035. doi: 10.1107/S2414314622010355

КОНФОРМАЦИОННОЕ РАЗНООБРАЗИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ПИПЕРИДИНА

Ерошин А.В., Шлыков С.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново

Alexey.Yeroshin@yandex.ru

В газовой фазе шестичленные циклические соединения, в частности, производные циклогексана, силациклогексана и пиперидина представлены, в основном, в виде 2-х конформеров в форме кресла с аксиальным или экваториальным положением заместителей [1,2], при этом во многих случаях преобладает последний. Другие конформеры, как правило, обладают существенно более высокой энергией.

В то же время, в нашей недавней работе [3] методом газовой электронографии было обнаружено, что в газовой фазе молекула 1-фенилпиперидин-4-она **1** может существовать в виде трех конформеров – кресла с аксиальным (**Ax**) или экваториальным (**Eq**) положением заместителей, а также в форме твиста (**Tw**), рисунок 1. При этом в случае 1-фенилпиперидина конформационное равновесие представлено только **Ax** и **Eq** конформерами со структурой цикла в форме кресла в соотношении 10(10):90(10) [4].

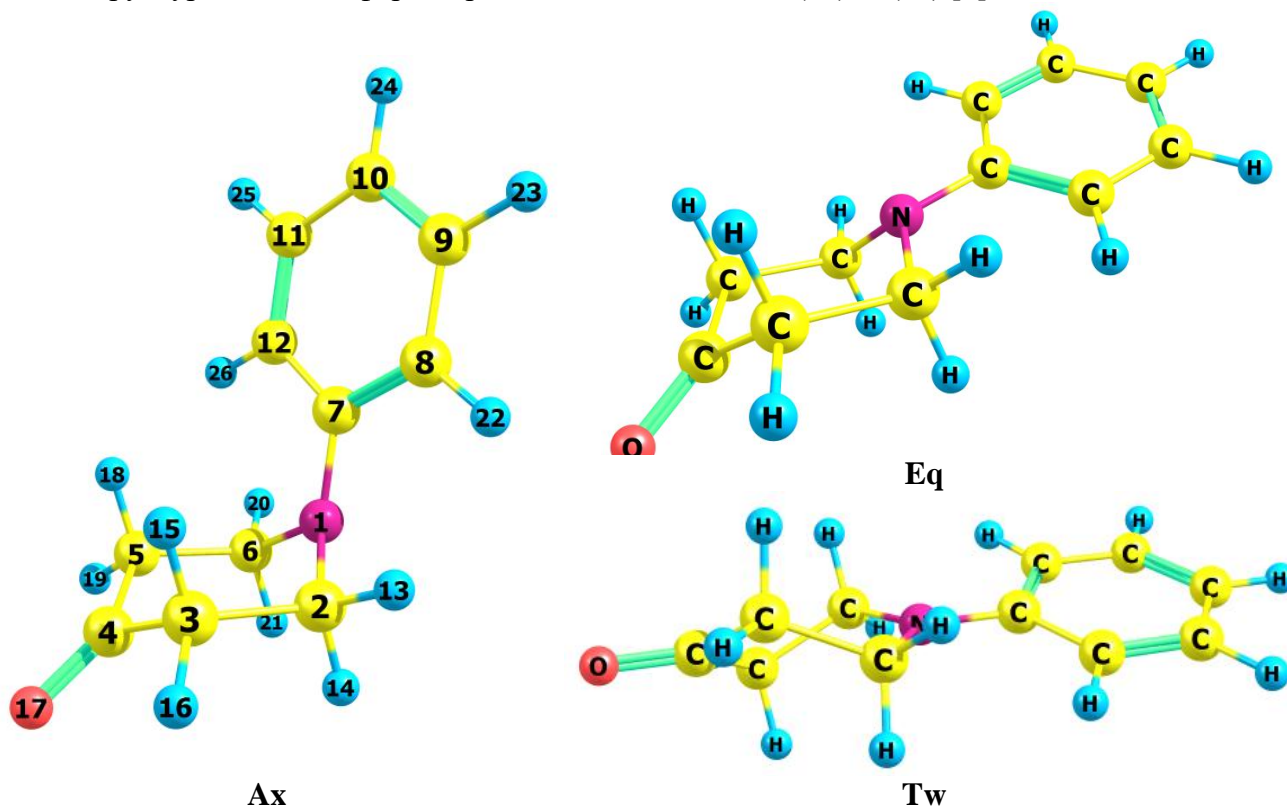


Рисунок 1. Конформеры 1-фенилпиперидин-4-она.

С целью установления влияния на конформационное равновесие заместителей при атоме азота и при углероде в положении 4 были проведены DFT расчеты в приближении B3LYP/сс-pVTZ, заключающиеся в оптимизации структуры 3-х конформеров (**Ax**, **Eq**, **Tw**) для 15 соединений (рисунок 2) с последующим расчетом гармонических частот в приближении B3LYP/сс-pVTZ с использованием программного пакета Gaussian09.

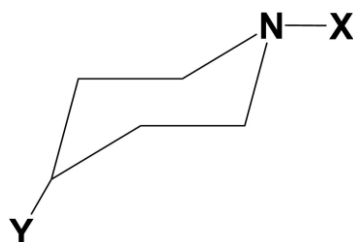


Рисунок 2. Рассчитанные структуры: **1** – X = C₆H₅, Y = O; **2** – X = C₆H₅, Y = H₂, **3** – X = H, Y = O; **4** – X = H, Y = H₂, **5** – X = C₅H₄N, Y = O; **6** – X = C₅H₄N, Y = H₂, **7** – X = CN, Y = O; **8** – X = CN, Y = H₂, **9** – X = F, Y = O; **10** – X = F, Y = H₂, **11** – X = Cl, Y = O; **12** – X = Cl, Y = H₂, **13** – X = C₆H₅, Y = S; **14** – X = C₆H₅, Y = F₂, **15** – X = C₆H₅, Y = Cl₂.

На основании квантово-химических расчетов были получены свободные энергии Гиббса отдельных конформеров, которые затем были пересчитаны на состав, вклад отдельного конформера x_i был рассчитан по уравнению:

$$x_i = \frac{e^{\frac{-\Delta G_i}{RT}}}{\sum e^{\frac{-\Delta G_i}{RT}}}$$

где ΔG_i – относительная свободная энергия Гиббса конформера, R – универсальная газовая постоянная, $T = 298.15 \text{ K}$ – стандартная температура. Полученные результаты представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1. Конформационный состав производных пиперидин-4-она и пиперидина в газовой фазе при 298 K согласно квантово-химическим расчетам в приближении B3LYP/cc-pVTZ

	№	x, %; Y = O			№	x, %; Y = H ₂		
X		Ax	Eq	Tw		Ax	Eq	Tw
C ₆ H ₅	1	42	36	22	2	13	87	1
H	3	48	52	0	4	34	66	0
4-(C ₅ H ₄ N)	5	56	16	28	6	57	43	1
CN	7	51	45	4	8	30	70	0
F	9	74	26	0	10	18	82	0
Cl	11	49	51	0	12	8	92	0

Анализ таблицы 1 показывает, что в случае производных пиперидина твист-форма практически отсутствует в газовой фазе ($\Delta G_{Tw} > 2.9$ ккал/моль, $x_{Tw} < 1\%$). В то же время введение кислорода при углероде в положении 4 приводит к существенной стабилизации твиста при всех рассматриваемых заместителях X, однако заметное количество этого конформера наблюдается только в случаях, когда X – фенильная или пиридиновая группа. Кроме того, введение кислорода приводит к относительной стабилизации аксиальной формы за исключением незамещенного пиперидина (X = H). Стоит также отметить, что пирамидальность связей при атоме азота коррелирует с вкладом твист-формы. Наибольшая доля **Tw** достигается в случае, когда участок C-N(C)-C близок к плоскому. В то же время высокая пирамидальность этого фрагмента наблюдается при X=F и X=Cl, а твист-форма отсутствует.

Для объяснения причин стабилизации твист-формы в случае 1-фенилпиперидин-4-она (и некоторых других соединений, содержащих в положении 4 электроотрицательные заместители) были проведены NBO расчеты распределения электронной плотности. В таблице 2 представлена сумма энергий стабилизации $E^{(2)}$, связанная с делокализацией электронной плотности от неподеленной пары азота LP(N) на орбитали типа BD пиперидинового цикла и

фенильного заместителя, а также от неподеленных пар заместителя LP(Y) на орбитали пиперидинового цикла, в ряду N-фенил-замещенных пиперидинов.

Таблица 2. Конформационный состав x_i и суммарная энергия делокализации $\Sigma E^{(2)}$ электронной плотности с орбиталей, соответствующей неподеленной паре электронов азота и заместителя Y согласно NBO анализу в ряду N-фенил-замещенных пиперидинов

Y	№	x_i , %			$\Sigma E^{(2)}(LP(N) \rightarrow BD(C-C, C-H))$			$\Sigma E^{(2)}(LP(Y) \rightarrow BD(C-C, C-H))$		
		Ax	Eq	Tw	Ax	Eq	Tw	Ax	Eq	Tw
H ₂	2	13	87	1	59.02	48.58	69.15	-	-	-
O	1	42	36	22	57.97	46.28	67.39	50.29	50.43	51.53
S	13	50	44	6	57.82	46.44	67.8	35.01	35.17	35.6
F ₂	14	33	66	1	57.64	46.25	67.4	59.81	60.03	59.15
Cl ₂	15	28	72	0	57.45	46.82	67.21	46.59	46.77	45.91

Для наглядности эти энергии были пересчитаны в относительные величины (для i-го конформера):

$$\Sigma E_i = \Sigma E^{(2)}(LP(N) \rightarrow BD)(Y) + \Sigma E^{(2)}(LP(Y) \rightarrow BD)(Y) - \Sigma E^{(2)}(LP(N) \rightarrow BD)(Y = H_2)$$

$$\Sigma E_{i,rel} = \Sigma E_i - \Sigma E_{Eq}$$

За точку отсчета был выбран экваториальный конформер, который предпочтителен в случае незамещенного 1-фенилпиперидина.

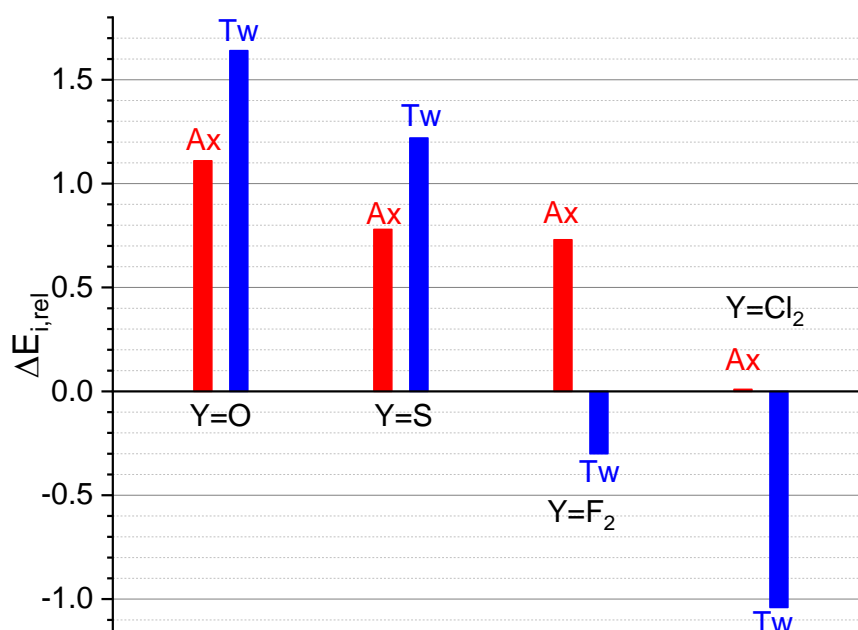


Рисунок 3. Энергия стабилизации Ax и Tw конформеров в ряду N-фенил-замещенных пиперидинов (относительно Eq).

Видно, что в случае Y = O и Y = S наблюдается стабилизация как Tw, так и Ax. В случае твист формы больше значимых взаимодействий типа LP(Y)→BD(C-C, C-H) по сравнению с конформерами в форме кресло и в сумме они имеют бóльшую энергию. Обратная ситуация имеет место в случае дифтор- и дихлорзамещенного пиперидина, что, вероятно, связано с тем, что фрагменты C-C(=O)-C и C-C(=S)-C являются почти плоскими, обеспечивая лучшее взаимодействие неподеленных пар кислорода (серы) с орбиталями пиперидинового цикла. Таким образом, увеличение концентрации твист-формы связано с таким взаимодействием, т.е. взаимодействия типа LP(Y)→BD(C-C, C-H).

В то же время, $\Sigma E^{(2)}(LP(Y) \rightarrow BD(C-C, C-H))$ (таблица 2) близка для **Ax** и **Eq**. Однако при замещении в 4 положении наблюдается увеличение вклада аксиальной формы. Следовательно, оно связано с изменением энергии стабилизации $\Sigma E^{(2)}(LP(N) \rightarrow BD(C-C, C-H))$ относительно незамещенного 1-фенилпиперидина. Это, в свою очередь, вызвано перераспределением электронной плотности в молекуле в результате введения электроотрицательного заместителя в положение 4. Натуральные заряды на атомах **Ax** и **Eq** конформеров **1** и **2** представлены в таблице 3.

Таблица 3. Натуральные заряды на атомах **Ax** и **Eq** конформеров молекул **1** и **2**

	атом	N	C2	C3	C4	C5	C6
1	Ax	-0.427	-0.180	-0.506	0.604	-0.504	-0.171
	Eq	-0.457	-0.170	-0.492	0.610	-0.488	-0.182
2	Ax	-0.431	-0.178	-0.389	-0.373	-0.391	-0.187
	Eq	-0.452	-0.178	-0.378	-0.373	-0.374	-0.190
	атом	C7	C8	C9	C10	C11	C12
1	Ax	0.168	-0.253	-0.177	-0.247	-0.176	-0.272
	Eq	0.172	-0.236	-0.184	-0.234	-0.180	-0.263
2	Ax	0.174	-0.270	-0.174	-0.239	-0.174	-0.252
	Eq	0.176	-0.260	-0.182	-0.227	-0.178	-0.233

Стоит отметить, что при введении кислорода в качестве заместителя Y происходит изменение зарядов на атомах азота, атомах углерода в α -положениях (C2 и C6) пиперидинового цикла и σ -положениях (C8, C12) фенильного заместителя, различное для аксиального и экваториального конформеров. Заряды на других атомах углерода изменяются сходным образом для **Ax** и **Eq**. Это перераспределение электронной плотности ослабляет взаимодействия неподеленной пары азота с орбиталями фенильной группы $LP(N) \rightarrow BD(C-C, C-H)_{Ph}$ за счет оттягивания электронной плотности на пиперидиновое кольцо в случае 1-фенилпиперидона, причем сильнее в случае **Eq** конформера.

Отдельно стоит упомянуть, что введение одного атома кислорода в молекулу замещенного циклогексана не приводит к появлению твист-формы [3]. При этом на аксиально-экваториальное равновесие введение кислорода влияет аналогично случаю пиперидина. В то же время, для 1,4-циклогександиона как с помощью квантовой химии, так и экспериментально, методом газовой электронографии было показано, что конформер твист является преобладающим в газовой фазе [5,6].

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 20-13-00359)

Список литературы

1. Adv. in Heterocyclic Chemistry. 2003, 86, 42-128, doi:10.1002/chin.200428300.
2. Molecules. 2020, 25(15), 3461, doi:10.3390/molecules25153461
3. Chem. Phys. Letters. 2022, 803, 139851, doi:10.1016/j.cplett.2022.139851
4. J. Mol. Struct. 2017, 1132, 3-10, doi:10.1016/j.molstruc.2016.06.048
5. J. Mol. Struct. 2011, 1005, 156-160, doi:10.1016/j.molstruc.2011.08.043.
6. J. Phys. Chem. 2013, 117(43), 11101-11106, doi:10.1021/jp407423d

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НУКЛЕОФИЛЬНОЙ АТАКИ НА η^3 -АЛЛИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ

Ершов В.В., Ткаченко О.Ю.

РТУ МИРЭА Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова
medokedok@mail.ru

Введение

В данной работе проведены квантово-химические расчеты двух механизмов нуклеофильной атаки на η^3 -аллильные комплексы палладия: атаки хлорид-иона и атаки амина. Исследовано влияние различных моделей растворения, включая поляризуемую континуумную модель (PCM) и сольватационную модель плотности (SMD), а также использование дискретных молекул воды. Было выявлено, что добавление молекулы воды существенно снижает энергетический барьер реакции по сравнению с континуумными моделями растворения.

Ключевые слова: квантово-химическое моделирование, нуклеофильная атака, η^3 -аллильные комплексы палладия, континуумные модели растворения, PCM, SMD, дискретные молекулы воды.

Методика

Для проведения расчетов использовалась программа *Gaussian 09 D.01* с применением метода функционала плотности DFT/B3LYP и базиса LANL2DZ. Методы поиска переходного состояния TS, QST2 и QST3 были применены для уточнения энергетических барьеров реакции.

Результаты и обсуждение

Ранее были выполнены расчеты для метиламинной серии лиганда без учета растворителя (Таблица 1) по механизму на рис.1[1]. Однако, энергетические барьеры оказались значительно выше, что не согласуется с ранее проведенными исследованиями [3]. Поэтому, было проведено новое исследование с использованием различных моделей растворения и растворителей (Таблица 2).

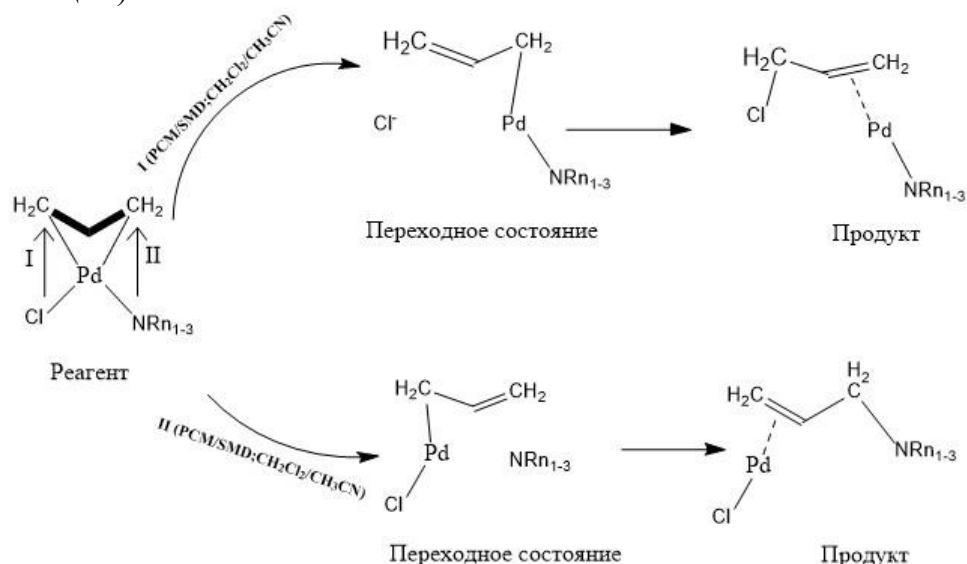


Рис.1. Механизм первой стадии реакции нуклеофильной атаки ионом хлора I или амином II

Таблица 1. Энергии активации нуклеофильной атаки без учета растворителя и модели растворения для метиламинной серии лиганда NR_n ($\text{R}=\text{CH}_3$).

Нуклеофильная атака	$\text{R}=\text{CH}_3$	Активационные параметры ккал/(моль*К)			
		ΔE^\ddagger_a	ΔH^\ddagger_a	ΔG^\ddagger_a	ΔS^\ddagger_a
Cl	NH_2R	34,22	34,22	33,82	1,37
	NHR_2	33,91	33,91	33,64	0,91
	NR_3	31,67	31,67	30,69	3,30
NR_n	NH_2R	38,57	38,57	38,49	0,25
	NHR_2	36,31	36,31	36,30	0,03
	NR_3	35,38	35,38	34,22	3,88

Влияние растворителя

Использование дискретной молекулы воды значительно снижает энергетический барьер нуклеофильной атаки хлорид-иона на аллильный фрагмент (Рисунок 2). Континуумные модели растворения также показали различную эффективность в зависимости от используемого растворителя. Так, модель SMD с ацетонитрилом продемонстрировала более низкие барьеры по сравнению с моделью PCM с дихлорметаном (Таблица 3).

Таблица 2. Энергии активации нуклеофильной атаки с континуумными моделями растворения для этиламинной серии лиганда NR_n ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$).

Нуклеофильная атака	Модель Растворения/Растворитель	$\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$	Активационные параметры ккал/(моль*К)			
			ΔE^\ddagger_a	ΔH^\ddagger_a	ΔG^\ddagger_a	ΔS^\ddagger_a
Cl	PCM/ CH_2Cl_2	NH_2R	35,28	35,28	34,82	1,56
		NHR_2	36,56	36,56	34,82	5,82
		NR_3	31,96	31,96	31,11	2,87
NR_n	PCM/ CH_2Cl_2	NH_2R	35,39	35,39	33,86	5,14
		NHR_2	33,56	33,56	32,48	3,63
		NR_3	23,99	23,99	23,02	3,23
	PCM/ CH_3CN	NH_2R	35,42	35,42	33,80	5,44
		NHR_2	32,86	32,86	32,03	2,79
		NR_3	23,06	23,06	21,57	5,00
	SMD/ CH_2Cl_2	NH_2R	35,80	35,80	34,20	5,39
		NHR_2	34,02	34,02	33,92	0,32
		NR_3	23,46	23,46	21,82	5,50
	SMD/ CH_3CN	NH_2R	35,22	35,22	33,78	4,83
		NHR_2	33,76	33,76	34,05	-0,97
		NR_3	22,59	22,59	21,34	4,22

Таблица 3. Сравнительные характеристики с использованием комбинированного метода и дискретного для NR_3 с молекулой воды ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$).

Модель	Растворитель	Активационные параметры ккал/(моль*К)			
		ΔE^\ddagger_a	ΔH^\ddagger_a	ΔG^\ddagger_a	ΔS^\ddagger_a
Дискретный р-ль	H_2O	23,96	23,96	25,03	-3,59
Гибридный метод (SMD+дискретная молекула)		30,27	30,27	31,28	-3,41



Рис.2. Механизм реакции нуклеофильной атаки ионом хлора в присутствии дискретной молекулы воды в качестве растворителя

Заключение

Результаты показывают, что выбор модели растворения оказывает значительное влияние на энергетические барьеры реакций нуклеофильной атаки. Будущие исследования будут направлены на изучение влияния других типов лигандов и растворителей на данные процессы.

Список литературы:

1. Ткаченко О.Ю. Квантово-химическое исследование взаимного влияния лигандов в структуре η^3 -аллильных комплексов палладия. Диссертация к.х.н. Москва: МИТХТ, 2005.
2. Моисеев И.И., Белов А.П. и др. π -Гексенильный комплекс из пропилена и хлористого палладия // Журн. неорганич. химии. – 1965. – Т.10, №2. – С.336-343.
3. Маркович Л.М., Белов А.П. и др. Термодинамические характеристики реакций комплексообразования π -аллилпалладийхлорида с алкил-аминами в водных растворах // Координационная химия. – 1982. – Т.8, №10. – С.1388-1392.

ТЕРМОДИНАМИКА СУБЛИМАЦИИ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ КОМПЛЕКСА ЭТИОПОРФИРИНА-III С ВАНАДИЛОМ

Жабанов Ю.А.^{1,2}, Ерошин А.В.¹, Пахомов Г.Л.^{1,2}

¹ Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново

² Институт физики микроструктур Российской академии наук, Нижний Новгород, Россия
Alexey.Yeroshin@yandex.ru

Петропорфирины, в том числе этиопорфирины встречаются в природе в нефти. В данной работе исследовано влияние агрегации на спектры поглощения и определены энтальпия сублимации и давление паров комплекса этиопорфирина-III с ванадилем (**VOEtioP-III**).

Расчет электронных спектров поглощения был проведен для мономера, димера и тетрамера (Рисунок 1) **VOEtioP-III**, построенных на основании данных рентгеноструктурного анализа. Для этих целей был использован подход sTDDFT в комбинации с гибридным методом PBEh-3с. Расчеты походились по программе ORCA. Для определения энергии межмолекулярного взаимодействия был проведен анализ распределения электронной плотности с помощью квантовой теории атомы в молекулах (QTAIM).

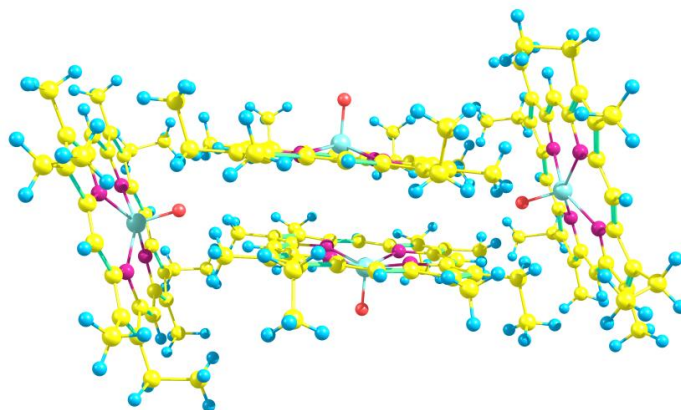


Рисунок 1. Модель тетрамера **VOEtioP-III**.

Ранее было обнаружено уширение полос поглощения (в частности, полосы Core) при увеличении толщины тонких пленок **VOEtioP-III** [1]. Проведенные нами расчеты подтверждают экспериментальные результаты. Уширение пиков в спектрах поглощения связано с межмолекулярными взаимодействиями, которые искажают формы молекулярных орбиталей, участвующих в электронных переходах. Вследствие этого при переходе от изолированной молекулы к тетрамеру наблюдается расщепление полос [2]. Смоделированные электронные спектры мономера, димера и тетрамера представлены на рисунке 2.

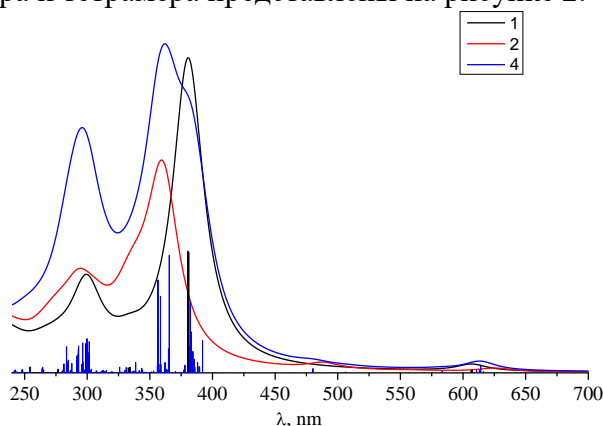


Рисунок 2. Смоделированные электронные спектры мономера (1), димера (2) и тетрамера (4) **VOEtioP-III**

Определение энтальпии сублимации было проведено эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрическим контролем состава пара. Исследование проводилось с использованием магнитного масс-спектрометра МИ-1201, модифицированного для термодинамических исследований. Твердый образец испаряли из молибденовой эффузионной ячейки с отношением «площадь испарения/площадь эффузионного отверстия» равным 1000. Для определения энтальпии сублимации **VOEtioP-III** получена температурная зависимость интенсивности молекулярного иона в интервале температур 538-573 К. Давление пара **VOEtioP-III** было найдено при изотермической сублимации по убыли массы твердого образца из ячейки на основании уравнения Герца-Кнудсена:

$$p = \frac{\Delta m}{\Delta t} \cdot \frac{1}{sC} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}},$$

где $\frac{\Delta m}{\Delta t}$ – скорость убыли массы, C – коэффициент Клаузинга, характеризующий вероятность прохождения через эффузионное отверстие, s – площадь эффузионного отверстия, M – молярная масса VO-EtioP-III.

Зависимость логарифма давления пара **VOEtioP-III** от обратной температуры представлено на рисунке 3. Определенное значение энтальпии сублимации в температурном интервале 538-573 К составило 195(5) кДж/моль, энтальпия сублимации 205(3) Дж/(моль*К).

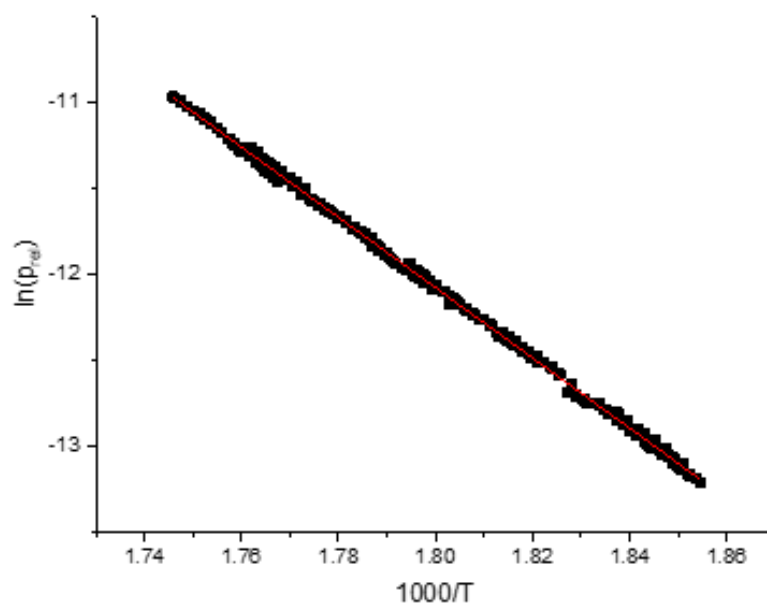


Рисунок 3. Зависимость логарифма давления пара **VOEtioP-III** от обратной температуры в интервале 538-573 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 20-13-0028)

Список литературы

1. Chemistry Select 2023, 8, e202303271, doi: 10.1002/slct.202303271
2. Macroheterocycles. 2024, 17(1), 4-8, doi: 10.6060/mhc245693p

АНАЛИЗ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ И НИКОТИНАМИДА МЕТОДОМ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

Жулидин П.А., Филин П.Д., Пластун И.Л.

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., Саратов
zhulidin@mail.ru

В настоящее время в медицинской практике широко используются препараты, состоящие из комплекса активных веществ, каждое из которых обладает своим действующим эффектом и может усиливать общий терапевтический эффект по сравнению с отдельно взятыми компонентами. В частности, широкое использование получил метаболический препарат цитофлавин, восстанавливающий активность антиоксидантных ферментов, и обладающий нейропротекторными свойствами [1]. Цитофлавин содержит в качестве действующих компонент янтарную кислоту (10%), инозин (2%), никотинамид (1%) и рибофлавин (0,2%), важнейшей из которых является янтарная кислота, главная особенность которой состоит в проявлении антиоксидантной активности. Как показывает экспериментальное исследование [2], положительный эффект от лечения цитофлавином увеличивается с 60 до 80 % при стандартных методах терапии.

Целью представленного исследования является выявление квантовохимических механизмов межмолекулярного взаимодействия между компонентами препарата цитофлавин. В качестве объектов исследования рассмотрим наиболее весомые компоненты цитофлавина – янтарную кислоту и никотинамид. Выявление механизмов поможет понять механизмы терапевтического действия цитофлавина.

Исследование межмолекулярного взаимодействия проводилось посредством моделирования структуры, расчёта значений частот нормальных колебаний и интенсивностей ИК полос поглощения молекул и их комплексов, и осуществлялось на основе метода теории функционала плотности (ТФП) [3] с использованием функционала B3LYP [4] и базисного набора 6-31G++(d). Оптимизированные структуры и рассчитанные ИК спектры молекул янтарной кислоты, никотинамида и их комплексов представлены на рисунках 1-4.

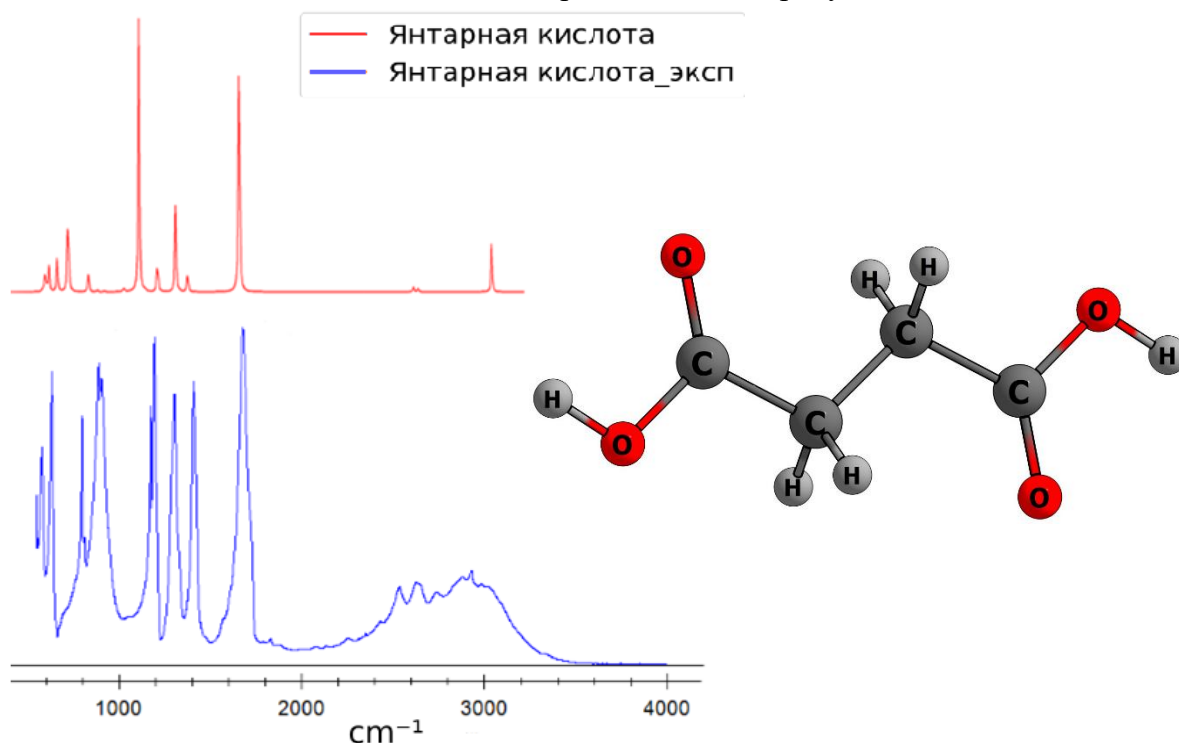


Рисунок 1. Рассчитанная структура (сверху) и ИК спектр (снизу) янтарной кислоты: $C_4H_6O_4$ (красный – рассчитанный, синий – экспериментальный).

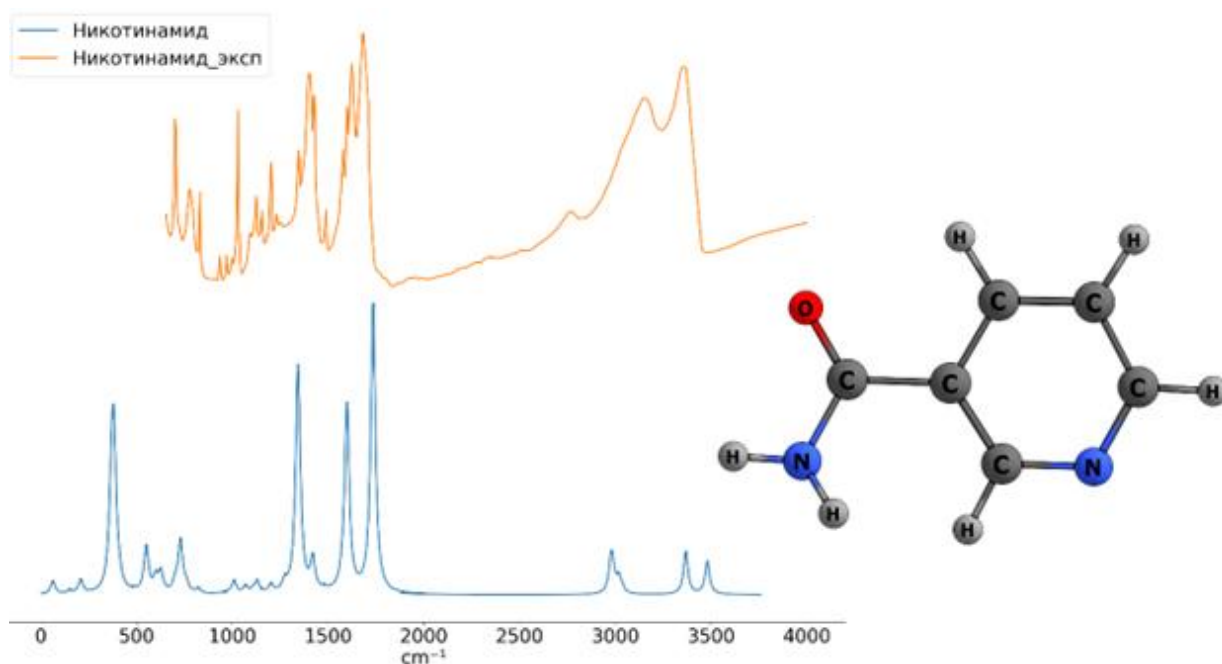


Рисунок 2. Рассчитанная структура (слева) и ИК спектр (справа) никотинамида: $C_6H_6N_2O$ (оранжевый – экспериментальный, синий – рассчитанный).

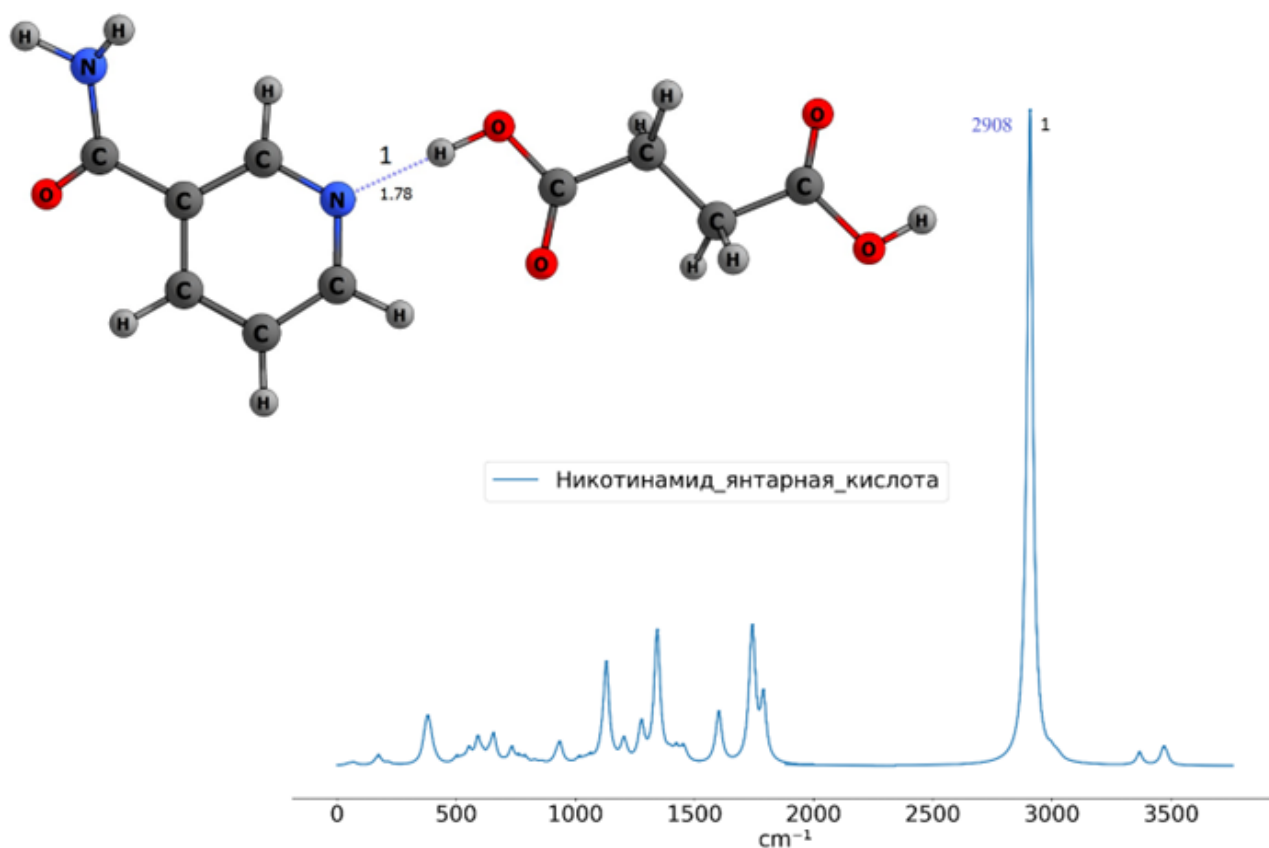


Рисунок 3. Рассчитанная структура (сверху) и ИК спектр (снизу) комплекса молекул никотинамид - янтарная кислота: $C_4H_6O_4 - C_6H_6N_2O$. Цифрами отмечены максимумы полос поглощения.

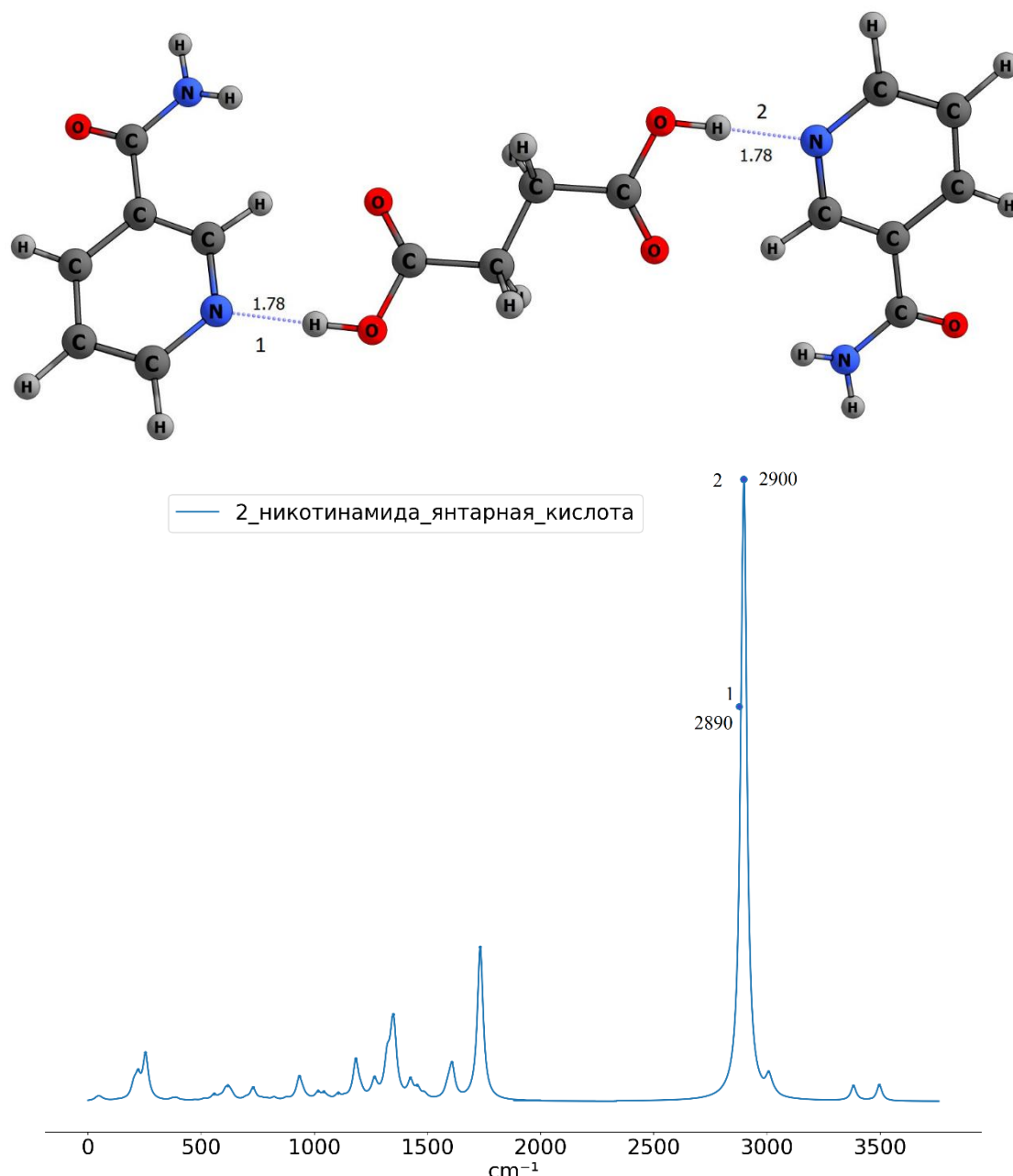


Рисунок 4. Рассчитанная структура (сверху) и ИК спектр (снизу) комплекса молекул 2-никотинамид - янтарная кислота: $C_4H_6O_4 - 2(C_6H_6N_2O)$. Цифрами отмечены максимумы полос поглощения.

На основе исследования [5] рассчитаны структуры и ИК спектры комплексов янтарной кислоты и никотинамида. Характеристические частоты полос поглощения в рассчитанных комплексах совпадают с аналогичными в работе [5]: в диапазоне частот $2860-3090\text{ cm}^{-1}$ расположены пики валентных колебаний связей C-H, пики в интервале $2890-2910\text{ cm}^{-1}$ отвечают за колебания водородных связей комплексов янтарной кислоты и никотинамида, в интервале от 3300 до 3500 cm^{-1} расположены валентные колебания свободных связей N-H, в интервале от 3400 до 3500 cm^{-1} расположены валентные колебания свободных связей O-H. Интенсивность и частота валентных колебаний водородных связей комплексов янтарная кислота – никотинамид представлены в таблице 1.

Энергии водородных связей были вычислены по эмпирической формуле Иогансена [6]:

$$-\Delta H = 0.3\sqrt{\Delta\nu - 40}$$

Рассмотрим варианты комплексообразования янтарной кислоты с никотиномидом. Как видно, из таблицы 1, при взаимодействии молекулы янтарной кислоты и никотинамида ($C_4H_6O_4 - C_6H_6N_2O$) образуется водородная связь $O-H \cdots N$. По силе связывания ее можно отнести к связи средней силы, тяготеющей к сильной, так как частотный сдвиг равен 557 cm^{-1} , а интенсивность 2232 kkal/mol соответственно.

Между 2 молекулами никотинамида и янтарная кислотой ($C_4H_6O_4 - 2(C_6H_6N_2O)$) можно обнаружить две связи типа $O-H \cdots N$, которые можно отнести к уверенным связям средней силы с энергией связи равной 6.95 и 6.88 kkal/mol т.к. связи имеют частотные сдвиги 576 cm^{-1} и 566 cm^{-1} и интенсивность 1152 и 3494 kkal/mol соответственно.

Таблица 1. Рассчитанные параметры водородных связей.

Номер связи	Тип связи	Длина Н-связи R, Å	Длина водородного мостика R _b , Å	Частота, ν, cm ⁻¹	Частотный сдвиг, Δν, cm ⁻¹	Энтальпия, -ΔH, kkal/mol	Интенсивность, I _{IR} , km/mol
Никотинамид-янтарная кислота, E = -873,97 a.u							
1	O-H \cdots N	1,78	2,79	2908	557	6,82	2232
2-Никотинамид-янтарная кислота, E = -1290,98 a.u							
1	O-H \cdots N	1,78	2,79	2890	576	6,95	1152
2	O-H \cdots N	1,78	2,79	2900	566	6,88	3494

В результате комплексного исследования квантовохимическими методами компонентов препарата цитофлавин можно сделать вывод, что интенсивное водородное связывание обуславливает высокую степень комплексообразования никотинамида и янтарной кислоты. Это дает возможность предположить, что пара янтарная кислота и никотинамид является ведущей в реализации терапевтического действия цитофлавина.

Список литературы

1. Максимова М.Ю. Комбинированное действие янтарной кислоты, рибоксина, никотинамида, рибофлавина при лечении хронической ишемии головного мозга // Медицинский совет. 2022. Т.16. № 21. С. 20–26. <https://doi.org/10.21518/2079-701X-2022-16-21-20-26>;
2. Ступин В.А., Силуянов С.В., Смирнова Г.О., Собиров М.А. Современные подходы к лечению кровотечений из острых язв желудка и двенадцатиперстной кишки // Хирургия. 2010. №8. С. 48-53;
3. Кон В. Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности // Успехи физических наук. 2002. Т.172, № 3. С. 336–348;
4. Попл Дж. А. Квантово-химические модели // Успехи физических наук. 2002. Т. 172, № 3. С. 349–356;
5. Zhang J, Wan M, Fang J, Hong Z, Liu J, Qin J, Xue J, Du Y. Vibrational spectroscopic detection and analysis of isoniazid-nicotinamide-succinic acid ternary cocrystal // Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc. 2023. Vol. 295 P. 122623. doi: 10.1016/j.saa.2023.122623;
6. Иогансен А. В. Инфракрасная спектроскопия и спектральное определение энергии водородной связи // Водородная связь / отв. ред. Н. Д. Соколов. М. : Наука, 1981. С. 112–155.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ПРЕДСКАЗАНИЕ КИСЛОТНОСТИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ФЕНОЛОВ

Журко Г. А.¹, Федорова А. А.²

¹ ООО НПФ «Фабитекс», РФ, Иваново

² Кафедра физической и коллоидной химии, Ивановский государственный химико-технологический университет, РФ, Иваново

grigoriy@chemcraftprog.com

Константы диссоциации кислот необходимы для понимания многих фундаментальных химических и биологических процессов. Значения рКа определяют различными экспериментальными методами. В тоже время теоретические подходы могут быть значительно дешевле, проще в использовании и значительно экономить рабочее время.

Для теоретического прогнозирования значений рКа традиционно используются два подхода. Первый заключается в непосредственном расчете рКа из уравнения нормального химического сродства, второй - в построении линейной корреляции между рКа и каким-либо структурным или энергетическим дескриптором, например общей энергией Кона-Шэма депротонирования ΔE . Очевидно, что вычисление значений рКа первым способом методологически сложнее, и в настоящей работе мы воспользовались обоими подходами.

Была выполнена серия вычислений энергий Кона-Шэма и Гиббса для 35 соединений, включающих карбоновые кислоты, замещенные фенолы и пять производных 4,4-дифтор-4-бора-3а,4а-диаза-*s*-индацена (BODIPY). Отметим, что прогнозирование значений рКа для BODIPY представляет особый практический интерес, ввиду их использования в качестве флуоресцентных сенсоров в различных диапазонах pH.

Вычисления выполнялись в программном пакете Orca 5.0.4, для визуализации результатов использовали приложение Chemcraft. Для расчетов в рамках DFT выбраны функционалы B3LYP, B3LYP-D4 и wB97X-D4 и континуальная модель неявной сольватации (PCM), основным базисным набором служил 6-31++G(D,P). Ряд расчетов проведен с использованием базисного набора aug-cc-pVTZ. Для всех исследованных соединений энергию депротонирования рассчитывали как разницу между энергией депротонированного аниона и энергией исходной молекулы. Расчеты выполнялись как без явных (explicit) молекул воды, так и с ними; явные молекулы воды размещали вблизи полярных функциональных групп изучаемых соединений. Рядом с группами -COOH, -COO-, -OH, -O- и -NO₂ и фрагментом BF₂ молекул BODIPY были размещены по две молекулы воды, рядом с группой -CONH- одна. Примеры моделей для расчета представлены на рис 1.

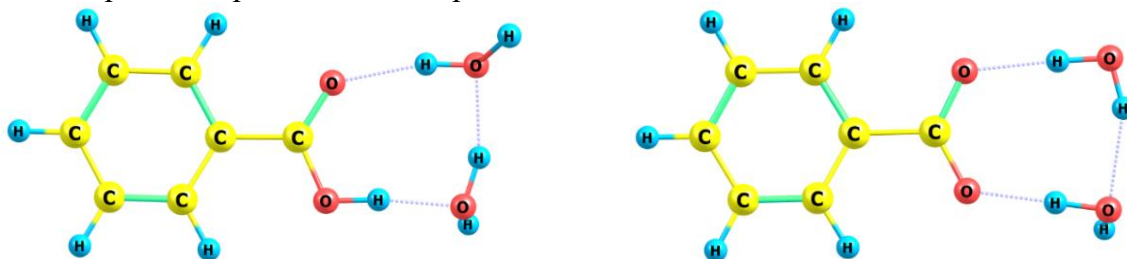


Рис. 1 Примеры расчетных моделей

Расчет для каждого соединения включал оптимизацию геометрии и вычисление частот колебаний. Для систем, содержащих молекулы воды, в некоторых случаях получали несколько малых отрицательных частот. В случае, если переоптимизация с новой стартовой геометрией вновь давала отрицательные частоты, расчет проводили с комбинацией ключевых слов !TightOpt, !DefGrid3 и !VeryTightSCF.

В таблице 1 представлен список исследованных соединений и их значений pK_a при 25°C (для соединения №4 при 35°C, для № 31-35 при 20°C), на рис. 2 - корреляции между рассчитанными и экспериментальными значениями pK_a в воде.

Таблица 1. Названия исследуемых веществ и их экспериментальные pK_a

№	compound	pK_a	Ref	№	compound	pK_a	Ref
1	acetic acid	4.756	[1]	16	3-methylbenzoicacid	4.269	[1]
2	trifluoroacetic acid	0.500	[1]	17	4-methylbenzoicacid	4.370	[1]
3	phenylacetic acid	4.312	[1]	18	3-formylbenzoic acid	3.840	[1]
4	3-Phenylpropanoic acid	4.664	[1]	19	4-formylbenzoic acid	3.750	[1]
5	2-chloropropanoicacid	2.840	[1]	20	3-methoxybenzoicacid	4.080	[1]
6	3-chloropropanoicacid	3.992	[1]	21	4-methoxybenzoicacid	4.490	[1]
7	2-chlorobutanoicacid	2.860	[1]	22	phenol	9.990	[1]
8	3-chlorobutanoic acid	3.992	[1]	23	2- chlorophenol	8.550	[1]
9	4-chlorobutanoic acid	4.500	[1]	24	3- chlorophenol	9.125	[1]
10	cyclohexanecarboxylicacid	4.900	[1]	25	4- chlorophenol	9.430	[1]
11	formic acide	3.751	[1]	26	2-nitrophenol	7.222	[1]
12	(4-chloro-3-nitrophenoxy)acetic acid	2.959	[1]	27	3-nitrophenol	8.370	[1]
13	benzoicacid	4.202	[1]	28	4-nitrophenol	7.150	[1]
14	3-nitrobenzoicacid	3.460	[1]	29	2,4-dinitrophenol	4.080	[1]
15	4-nitrobenzoicacid	3.441	[1]	30	2,4,6-trinitrophenol	0.419	[1]
31	4,4-difluoro-8-(4-hydroxyphenyl)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene					8.690	[2]
32	3,5-dichloro-4,4-difluoro-8-(4-hydroxyphenyl)-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene					8.410	[3]
33	8-(3-chloro-4-hydroxyphenyl)-4,4-difluoro-3,5-dimethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene					7.490	[3]
34	4,4-difluoro-8-(3-hydroxyphenyl)-3,5-dimethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene					9.340	[3]
35	4,4-difluoro-8-(2-hydroxy-6-naphthyl)-3,5-dimethyl-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacene					9.200	[3]

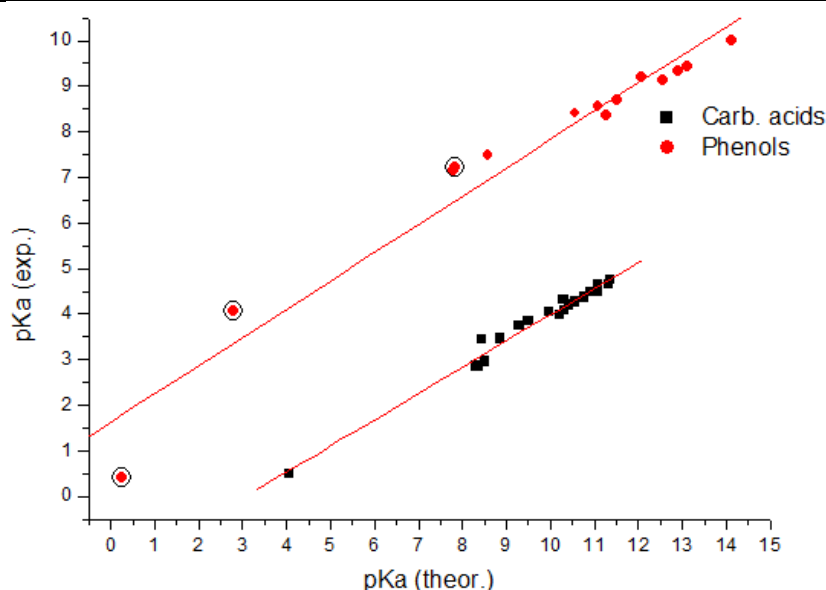


Рис. 2. Корреляции между расчетными и экспериментальными значениями pK_a для карбоновых кислот и фенолов, с 2-8 явными молекулами воды.

Наклоны корреляции (от 0,054 до 0,096 моль/кДж) значительно ниже теоретического значения, которое составляет 0,175 моль/кДж при 298,15K (1000/2,303RT). Кроме того, в ряду фенолов добавление явных молекул воды к соединениям №26, 29, 30 корреляцию значительно ухудшает. Причиной, на наш взгляд, является близкое расположение полярных групп в этих соединениях: при добавлении к ним молекул воды, возникают дополнительные межмолекулярные водородные связи, и число этих связей случайно и зависит от выбранной стартовой геометрии. Разница между энергиями разных локальных минимумов составляет около 20 кДж/моль, что соответствует очень высокой погрешности в 2,09 единицы рКа. Без учета соединений 26, 29, 30 среднее отклонение между теоретическими (корреляция) и экспериментальными значениями как для карбоновых кислот, так и для фенолов составляет около 0,12 единиц рКа.

Использование более широкого базисного набора aug-cc-pVTZ в рамках функционала B3LYP-D4 и РСМ модели к улучшению корреляции не привело. Этот факт, вероятно, указывает на то, что ошибки, вызванные неполнотой базисного набора 6-31++G(D,P), довольно малы по сравнению с другими их источниками. То же можно сказать про ошибки, связанные с недостаточным учётом электронной корреляции; полученные результаты не позволили выбрать предпочтительный функционал для дальнейших расчетов. Наконец, переход от корреляции “Энергия - эксп. рКа” к корреляции “теор. рКа – эксп. рКа” также не позволил улучшить согласие с экспериментом, а без “обрезания” малых частот колебаний даже ухудшил это согласие (малые частоты колебаний проявляют высокую ангармоничность, что способствует ошибке с использованной моделью расчёта энтропии “Жёсткий ротатор – гармонический осциллятор”).

Таким образом, при линейной подгонке квантово-химические вычисления могут быть использованы для прогнозирования кислотности карбоновых кислот и фенолов. В целом, соответствие эксперименту становится выше, когда в модель добавляются 1-3 явные молекулы воды. Это, очевидно, приводит к стабилизации полярных групп в протонных растворителях. Однако такой подход пока следует считать “слишком эмпирическим”, поскольку линейные соответствия должны строиться индивидуально для разных классов соединений. Однако наши предварительные исследования показали, что, если в модель добавить большее количество явных молекул воды, результаты позволят построить общую корреляцию для обоих наборов соединений.

Список литературы

1. J.G Speight, editor, Langes handbook of chemistry, 16th ed., N.Y.: McGraw–Hill, 2005
2. J. Organomet. Chem., 2005, 70, 10, 4152–4157, doi: 10.1021/jo0503714
3. Chem. Phys. Chem., 2005, 6, 11, 2343–2351, doi: 10.1002/cphc.200500341

ЦЕОЛИТЫ И ИХ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ФОРМЫ: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЯЧЕ- ЕК

Завьялова А.В.

ФГБОУ ВО «Астраханский государственный университет им. В. Н. Татищева», г. Астрахань
anyazavialovazz@gmail.com

Цеолиты представляют собой большую группу алюмосиликатных минералов. В настоящее время они находят применение в различных сферах деятельности, в частности, фармацевтические технологии, нефтепромышленность и нефтепереработка, экология и биотехнология. Практическую значимость имеют следующие отрасли: очистка сточных вод от тяжелых металлов и нефтепродуктов [1-4], разделение нефтяных фракций и последующий анализ в газовой хроматографии [5-7], разработка фармакологических препаратов [8-10]. Актуальность введения цеолитов в различные отрасли промышленности определяется ионообменными, адсорбционными и каталитическими свойствами, которые, в свою очередь, характеризуются внутренним строением поверхности. Преобладание определенного свойства зависит от нескольких факторов: от разветвления каналов в полости и размеров пор цеолита, от особенностей внутреннего каркаса и его механических нарушений.

Одной из особенностей структуры является неоднородный слой поверхности с разными размерами пор и полостей, что обеспечивает избирательную проницаемость форм транспортируемых молекул. Стоит отметить, что ввиду размера пор, цеолиты бывают микропористыми (менее 2 нм), мезопористыми (от 2 до 50 нм) и макропористыми (свыше 50 нм). Особое внимание уделяют мезопористым структурам благодаря их практичности и повышенной способности к транспорту веществ независимо от размеров и форм исследуемых молекул.

Еще одной особенностью цеолитов является наличие кислотных центров. Тетраэдрическое упорядоченное положение атомов кремния и алюминия, а также вкрапления натрия Na, кальция Ca, цезия Cs в каркасе цеолита обеспечивает высокую каталитическую способность. На рисунке 1 представлена модель цеолита – морденита, показывающая особенности структуры.

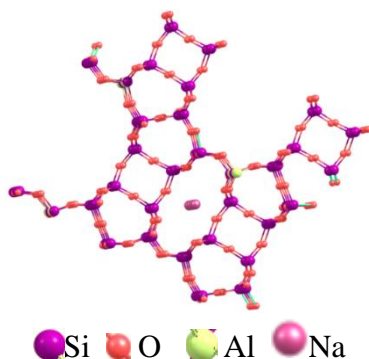


Рисунок 1. Слоистая модель поверхности цеолита морденитового типа.

В настоящее время перспективным является использование модифицированных форм цеолитов, причем модификация может проводиться с помощью различных вспомогательных реагентов: олигосахаридов [11], насыщенных солей цветных металлов [12] и других соединений. В рамках научного исследования был проведен обзор известных способов модификации поверхности цеолитов различного типа β -циклодекстрином. Дело в том, что модифицированную форму цеолита получают только в несколько стадий. Основная методика заключается в следующем: кристаллы цеолита клиноптилолитового типа сначала диспергируют в толуоле, затем добавляют 3-аминопропилтриметоксисилан (APTMS) и впоследствии обрабатывают ультразвуком в течение 2 ч. Затем смесь центрифугируют с использованным растворителем с целью удаления избытка непрореагировавшего алкоксисилана. На следующем

этапе кристаллы цеолита, насыщенные аминогруппами, повторно диспергируют в растворе толуолдиизоцианата (TDI) в этиловом спирте в течение 2 ч при 40°C. Кристаллы цеолита, замещенные цианатными группами, впоследствии помещают в водный раствор β -CD, данную реакцию проводят в течение 2 ч при 40°C для полноты протекания процесса. В заключении, кристаллы цеолита, модифицированные β -циклодекстрином, промывают водой и сушат при комнатной температуре [11].

Существует методика [13], в которой в качестве носителей свободных радикалов используют 3-аминопропилдиэтилэтоксисилана (APDMES), поскольку доказано, что модификация поверхности с помощью APTMS или APTES приводит к частичной блокировке цеолитных каналов и, соответственно, дальнейшему затруднению сорбционных способностей.

Помимо химических способов воздействия существуют и физические, которые могут быть успешно применены для модификации цеолитного каркаса. Среди них выделяют: метод герметичного нагревания, метод сверхвысокочастотного (СВЧ) излучения, метод растирания, метод одновременного испарения [14].

В нашем исследовании был применен комбинированный подход по модификации поверхности цеолита, где в качестве модифицирующего вещества был использован β -циклодекстрин – данный олигосахарид имеет две полости: во внешней части молекулы содержатся гидроксильные группы OH, поэтому она имеет гидрофильный характер, внутренняя часть имеет эфирные связи C—O и является гидрофобной. Эти свойства обуславливают его растворимость в воде и способность захватывать гидрофобные части в его полостях. На рисунке 2 представлена структурная модель β -циклодекстрина.

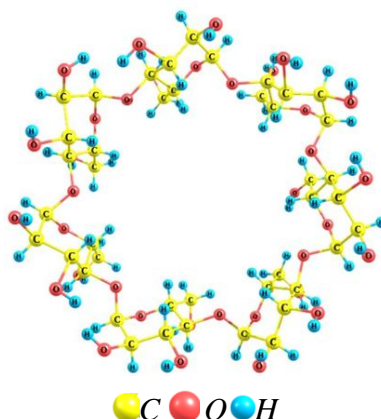


Рисунок 2. Модель β -циклодекстрина.

Выбор подходящей модели цеолита проводился в открытых базах данных COD (Crystallography Open Database) и MOPAC data solids. В используемых источниках представлено много различных структур цеолитов с разными видами и размерами кристаллических решеток, некоторые из них представлены на рисунках 3 и 4.

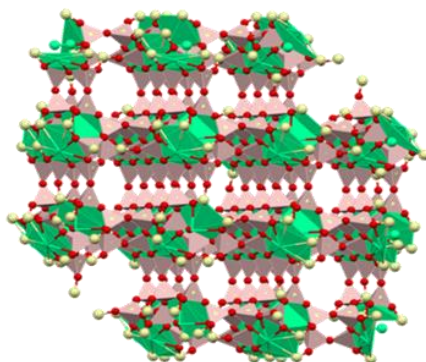


Рисунок 3. Модель кристаллической решетки цеолита $\text{Al}_{3.8}\text{Ca}_2\text{O}_{24}\text{Si}_{8.2}$ COD ID: 1524960

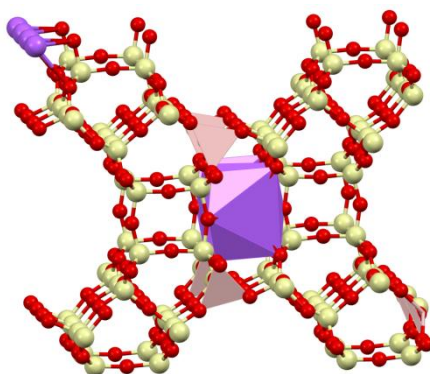


Рисунок 4. Модель кристаллической решетки цеолита $\text{AlNaO}_2(\text{SiO}_2)_{11}$ MOPAC ID: 405

В таблице 1 представлены размеры кристаллических упаковок цеолитов клиноптилолитового и морденитового типа.

Таблица 1. Параметры упаковки цеолитов различного типа.

Модель	Длины кристаллической упаковки, нм			Эффективный диаметр столкновения молекулы, нм
	A	B	C	
$\text{Al}_{3,8}\text{Ca}_2\text{O}_{24}\text{Si}_{18,2}$	3,998	3,998	3,998	3,998
$\text{AlNaO}_2(\text{SiO}_2)_{11}$	2,003	2,181	2,449	2,204

С помощью вычислительной программы MOPAC2016 [15] были проведена оптимизация молекулы цеолита морденитового типа MOPAC DATA SOLIDS ID: 405. Был использован параметризованный PM7-метод. Для визуализации исходных молекул и интерпретации результатов квантово-химического расчета использовались программы Chemcraft [16] и Mercury [17]. Для выбранной модели кристаллической ячейки цеолита $\text{AlNaO}_2(\text{SiO}_2)_{11}$ были рассчитаны следующие параметры, представленные в таблице 2.

Таблица 2. Некоторые структурные и энергетические параметры элементарной ячейки цеолита морденитового типа.

Параметры		Результаты
Объем элементарной ячейки, \AA^3		5451,771
Общая энергия, E_{tot} , кДж/моль		-10417,834
Длины сторон элементарной ячейки, \AA	A	17,893
	B	20,353
	C	14,970
Углы элементарной ячейки, degrees	ALPHA	90,341
	BETA	89,782
	GAMMA	89,899
Энергии граничных МО, E_{MO} , эВ	ВЗМО (HOMO)	-6,118
	НСМО (LUMO)	0,130

Исходя из квантово-химических расчетов можно предположить, что поверхность цеолитов оптимально соответствует для прикрепления молекул модифицирующих агентов. Использование модифицированных форм природных материалов является перспективным направлением во многих отраслях промышленности. Особое внимание исследователи уделяют разработке лекарственных средств и фармацевтических препаратов. Помимо этого, цеолиты клиноптилолитового и морденитового типа используются для атомной промышленности в качестве абсорбентов, материалов для улавливания и удержания радионуклидов. В настоящее время идет развитие улучшенных комбинированных способов модификации цеолитсо-

держащих материалов, а также моделируются взаимодействия между цеолитами различного типа и вспомогательными модифицирующими реагентами.

Список литературы

1. Ватин Н. И., Чечевичкин В. Н., Чечевичкин А. В., Шилова Е. С. Применение цеолитов клиноптилолитового типа для очистки природных вод // Magazine of Civil Engineering. - 2013. - №2. - С. 81-129.
2. Shi J, Yang Z, Dai H, Lu X, Peng L, Tan X, Shi L, Fahim R. Preparation and application of modified zeolites as adsorbents in wastewater treatment. Water Sci Technol. 2018 Jul;2017(3):621-635.
3. Сокольская Е.А., Золотарева Н.В., Локтионова Е.Г. Мониторинг состояния воды реки ахтубы для оценки качества жизни населения красноярского района астраханской области // Естественные науки — 2023.— 12.— № 3.— С. 28-37 DOI 10.54398/1818507X_2023_3_28
4. Каратаев О.Р., Новиков В.Ф., Шамсутдинова З.Р. Очистка сточных вод цеолитсодержащими породами // Вестник Казанского технологического университета. 2014. №15
5. Evsina E.M., Alykova T.V., Zolotareva N.V., Alykov N.M. The New Sorbent and the Method of Sulphide and Mercaptans Removal from the Enterprises of Oil and Gas Complex Atmospheric Air // Materials Science Forum.— 2018.— 09.— Vol. 931.— P. 1081-1086 DOI 10.4028/www.scientific.net/MSF.931.1081
6. Louis B., Pereira M M., Santos F. M., Esteves P. M., Sommer J. Alkane activation over acidic zeolites: the first step // Chemistry: A European Journal. – 2010. – С. 573-576.
7. Мурзагалеев Т. М., Восмеригов А. В., Головкин А. К. Превращение тяжелого углеводородного сырья в присутствии цеолитных катализаторов различного структурного типа // Известия ТПУ. 2011. №3.
8. Souza Iane M. S., García-Villén F., Viseras C., Pergher Sibebe B. C. Zeolites as Ingredients of Medicinal Products // Pharmaceutics (MDPI). - 2023. - №15, 1352. - С. 1-33.
9. Wawrzyńczak A, Nowak I, Woźniak N, Chudzińska J, Feliczak-Guzik A. Synthesis and Characterization of Hierarchical Zeolites Modified with Polysaccharides and Its Potential Role as a Platform for Drug Delivery. Pharmaceutics. 2023 Feb 5;15(2):535.
10. Голохваст К. С., Паничев А. М., Гульков А. Н. Использование цеолитов в медицине и ветеринарии // Вестник ДВО РАН. 2008. №3.
11. Amani S., Bagheri Garmarudi A., Rahmani N., Khanmohammadi M. The b-cyclodextrin-modified nanosized ZSM-5 zeolite as a carrier for curcumin // RSC Advances. - 2019. - №9. - С. 32348–32356.
12. Wei Q, Zhang P, Liu X, Huang W, Fan X, Yan Y, Zhang R, Wang L, Zhou Y. Synthesis of Ni-Modified ZSM-5 Zeolites and Their Catalytic Performance in n-Octane Hydroconversion. Front Chem. 2020 Dec 11; 8:586445.
13. Szarpak-Jankowska A, Burgess C, De Cola L, Huskens J. Cyclodextrin-modified zeolites: host-guest surface chemistry for the construction of multifunctional nanocontainers. Chemistry. 2013 Oct 25;19(44):14925-30.
14. Никитин Н. А. Циклодекстрины и их комплексы включения (обзор литературы) // Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии, №6, 2015 – С. 3-11
15. Stewart Computational Chemistry - MOPAC Home Page // MOPAC® URL: <http://openmopac.net/>
16. Chemcraft // URL: <https://www.chemcraftprog.com/ru/>
17. Crystal Structure Visualisation with CCDC // URL: <https://www.ccdc.cam.ac.uk/solutions/software/free-mercury/>

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО С МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ ЦЕОЛИТ@ЦИКЛОДЕКСТРИН

Завьялова А.В., Золотарева Н.В.

ФГБОУ ВО «Астраханский государственный университет им. В. Н. Татищева», г. Астрахань
anyazavialovazz@gmail.com

В ходе лабораторного исследования была проведена модификация цеолита марки ZSM-5 β -циклодекстрином, а также, проверена адсорбционная способность по отношению к тиазиновому красителю – метиленовый голубой.

Для проведения исследований в области модификаций использовалась предварительная обработка материала, - тщательная промывка дистиллированной водой цеолитов (около 6-7 раз) с целью удаления образовавшихся загрязнений и пыли на поверхности сорбента. Стоит отметить, что дистиллированная вода должна соответствовать требованиям ГОСТ Р 58144-2018 [1]. С помощью кондуктометра была определена удельная электропроводность, она равна $2,57 \cdot 10^{-4}$ См/м. Данная величина не превышает предельно допустимую ($5 \cdot 10^{-4}$ См/м), следовательно, дистиллированная вода пригодна к использованию.

Для модификации цеолитов использовалась методика [2], которая представлена комбинацией физико-химических методов воздействий. Навеску промытого природного цеолита клиноптилолитового типа массой 5 г смешивают с β -циклодекстрином, предварительно растворив его в небольшом количестве теплой воды для покрытия верхнего слоя сорбента. Экспериментально получено, что оптимальное соотношение компонентов 1:5, соответственно рабочая навеска β -циклодекстрина должна быть 25 г (взвешивание проводилось с точностью 0,001 г). Полученную массу тщательно перемешивают до полного погружения кристаллов цеолита в β -циклодекстрин. Рабочую смесь прогревают до 100-150 °С под вакуумом, с целью полного удаления жидкой фазы. Следует отметить, что β -циклодекстрин начинает кипеть при высоких температурах, поэтому исследование желательно проводить в прозрачной стеклянной посуде с крышкой. Высушенный сорбент взвешивают, и далее, производят СВЧ-облучение поверхности сорбента (150 Вт) в течении 4-5 минут. После охлаждения до 20-25 °С (или соответствующих лабораторных условий) сорбент готов к исследованиям.

Помимо видимых изменений модифицированные цеолиты отличаются массой, превосходящей исходную. Так исходная навеска составляла 4,996 г, а масса навески сорбента после обработки составила 5,794 г. Это говорит о том, что молекулы циклодекстрина успешно прикрепились к поверхности цеолитов. В настоящее время образцы полученного сорбента находится на стадии рентгеноструктурного/рентгенофазового анализа.

Для приготовления раствора красителя использовалась следующая методика: 0,075 г индикатора метиленового голубого взвешивают (с точностью до 0,001 г), помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³ и растворяют в 100 см³ горячей дистиллированной воды, затем раствор охлаждают, доводят дистиллированной водой до метки (получают рабочий раствор массовой концентрации 150 мг/дм³). Рабочий раствор следует хранить в герметично закрывающейся посуде из темного стекла не более двух недель.

Оптическую плотность приготовленных растворов сравнения измеряют на спектрофотометре, используя светофильтр с длиной волны (λ) 500 – 650 нм в кюветах с толщиной поглощающего светового слоя 10 мм. Максимум поглощения был определён экспериментально, он зависит от того, в какой форме индикатор находится в растворе. Исходя из полученных данных, оптимальная длина волны составляет 650 нм, можно предположить о том, что индикатор находится в катионной форме $МГ^{+}$ [3]. В качестве раствора сравнения применяют дистиллированную воду.

Для градуировки готовят растворы сравнения. Для этого в 10 мерных колб (250 см³) с помощью мерных пипеток вводят 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0 см³ рабочего рас-

творя метиленового голубого массовой концентрации 150 мг/дм³ после чего объемы доводят водой температурой (20±2)°С до метки. Для пересчета концентрация целесообразно воспользоваться формулой:

$$C(x) = \frac{C(\text{исх}) \cdot V(\text{доб})}{V(\text{общ})}$$

Полученные растворы содержат в 1 дм³ соответственно 0,30; 0,60; 1,20; 1,80; 2,40; 3,00; 3,60; 4,20; 4,80; 5,40 мг/дм³ метиленового голубого. Результаты измерения оптических плотностей исследуемых растворов представлены на градуировочном графике (рисунок 1).

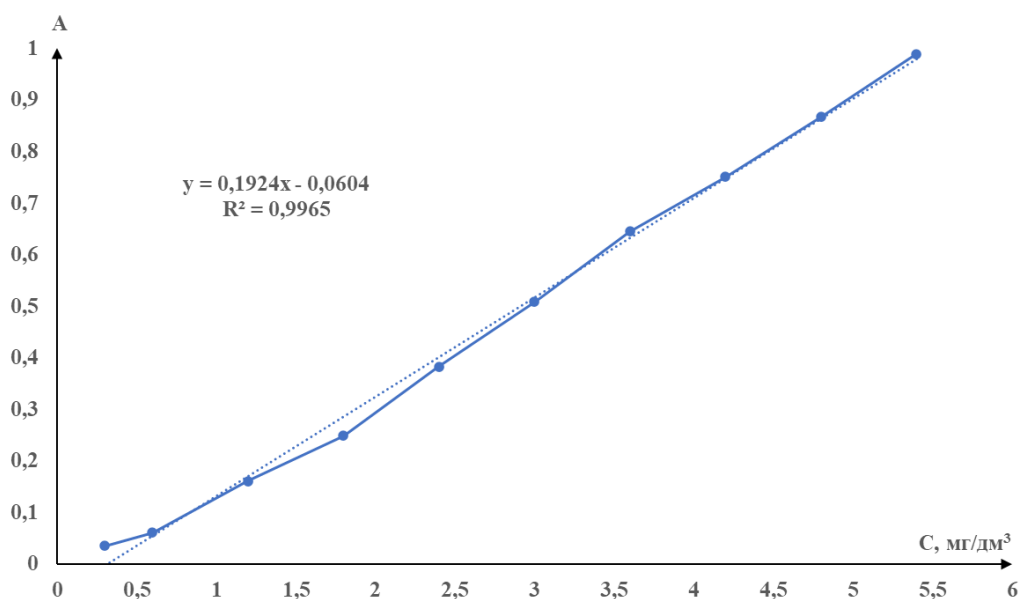


Рисунок 1. Зависимость оптической плотности от концентрации красителя.

Для сравнения адсорбционной способности была использована следующая методика. Навески природного и модифицированного цеолита помещают в конические колбы или химические стаканы вместимостью 100 см³, прибавляют 25 см³ раствора метиленового голубого массовой концентрации 150 мг/дм³, закрывают пробками и тщательно перемешивают с помощью магнитных мешалок в течение 20 мин. После полученную суспензию переносят в пробирки и центрифугируют в течение 15 мин (кол-во об. 1000-1500). Отбирают пипеткой 1 см³ раствора и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³. Раствор в колбе разбавляют дистиллированной водой до метки. Измеряют оптическую плотность.

В ходе эксперимента было выявлено, что модифицированная форма сорбента намного больше поглощает краситель, что видно из значений оптических плотностей конечных растворов. Так оптическая плотность осветленного раствора природными цеолитами при длине волны 650 нм и толщине кюветы 1 см после центрифугирования равна 0,769, а модифицированными формами – 0,204.

По уравнению прямой были найдены концентрации растворов после сорбции:

$$C = \frac{A - a}{b}$$

A – оптическая плотность, a, b – коэффициенты уравнения прямой

Тогда концентрация осветлённого раствора натуральными цеолитами равна 9,5465 мг/дм³, а их модифицированными формами – 0,1921 мг/дм³. Визуализировать полученные данные можно с помощью расчета степени поглощения (%) сорбента:

$$S = \frac{C(\text{исх}) - C}{C(\text{исх})} \cdot 100\%$$

Степень поглощения S метиленового голубого натуральными цеолитами (1) равна 93,64%, модифицированными формами (2) – 99,87%.

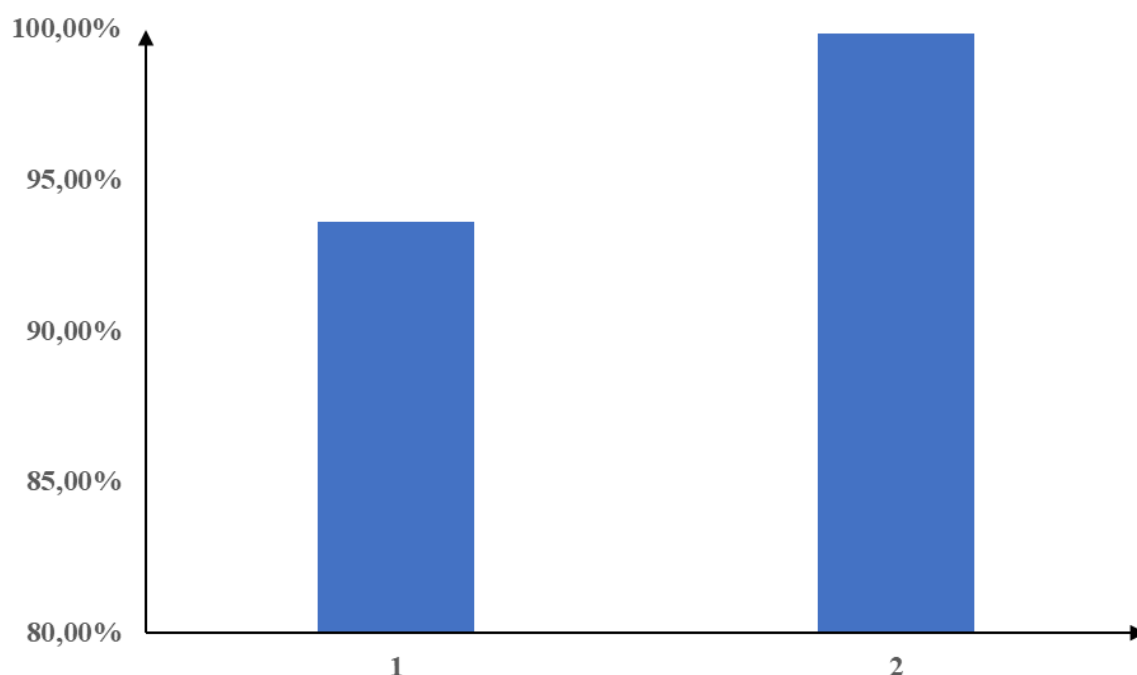


Рисунок 2. Визуализация разности степени поглощения метиленового голубого цеолитами и их модифицированными формами.

С помощью квантово-химического PM7 метода были получены структурные и энергетические параметры для β -циклодекстрина и метиленового голубого, которые представлены в таблице 1. В работе использовался программный продукт MORAC 2016 [4].

Таблица 1. Некоторые структурные и энергетические параметры оптимизированных молекул.

Параметр		β -циклодекстрин	Метиленовый голубой
Дипольный момент молекулы, μ , Дебай		5,697	2,432
Площадь молекулы, S_{cosmo} , \AA^2		833,94	310,09
Объем молекулы, V_{cosmo} , \AA^3		1195,88	337,71
Общая энергия, E_{tot} , кДж/моль		-6585,13	309,12
Энергии граничных МО, E_{MO} , эВ	ВЗМО (HOMO)	-9,890	-7,208
	SOMO (α/β)		-8,103
	НСМО (LUMO)	0,592	-0,076
			-0,981

Исходные молекулы полярные и потому хорошо растворимы в воде, что было показано на практике. Помимо значений энергии граничных молекулярных орбиталей целесообразно иметь представление о точечных зарядах на атомах в исходных структурах, которые представлены в таблице 2.

Таблица 2. Заряды атомов вспомогательных реагентов.

β-циклодекстрин C₄₂H₇₀O₃₅	Метиленовый голубой C₁₆N₃H₁₈S
<i>Внешняя часть O-H</i>	<i>Кольцо</i>
O -0,583 H 0,353	S 0,161 N -0,371 C 0,107
O -0,568 H 0,366	C 0,185 H 0,168
<i>Внутренняя часть C-O</i>	<i>Боковая часть C – N, C – H</i>
C 0,073 H 0,058	N -0,362 N -0,361 C -0,254
C 0,113 H 0,065	C -0,123 C -0,245 C -0,093
	H 0,155

В настоящее время продолжается моделирование взаимодействий в двухкомпонентных «цеолит – метиленовый голубой» и трехкомпонентных системах «цеолит – β-циклодекстрин – метиленовый голубой». Предварительно проведенные квантово-химические расчеты показывают, что взаимодействие между выбранными моделями возможно с учетом оптимального сопоставления всех исходных параметров молекул, а именно зарядов отдельных атомов, объемов молекул, энергий граничных орбиталей, а также диаметров столкновения молекул. Можно предположить, что модифицированная форма цеолита будет более реакционноспособной, поскольку, с одной стороны, прикрепившийся к поверхности β-циклодекстрин будет переносить молекулы внутри своего кольца, образуя многочисленные межмолекулярные связи, с другой стороны, вспомогательные вещества будут впитываться в поры самого цеолита.

Список литературы

1. ГОСТ Р 58144-2018 Вода дистиллированная. Технические условия.
2. Хусанкова И.Б., Завьялова А.В., Золотарева Н.В. МОДЕЛИРОВАНИЕ КАРКАСА ЦЕОЛИТОВ И РАСЧЕТ СТРУКТУРНО-АДСОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК // Сборник материалов XVIII Международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы получения новых материалов: исследования, инновации и технологии» – 2024.
3. Methylene Blue|C₁₆H₁₈ClN₃S|CID 6099 PubChem URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>
4. Stewart Computational Chemistry - MOPAC Home Page // MOPAC® URL: <http://openmopac.net/>

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДОКИНГ И АНАЛИЗ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ ДЛЯ ДЕАЦЕТИЛАЗ ГИСТОНОВ: ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ С НОВЫМИ ИНГИБИТОРАМИ

Заев Д.А., Голанцов Н.Е.

Российский Университет Дружбы Народов, Москва
1132243635@pfur.ru

Гистоновые деацетилазы (HDACs) являются ключевыми ферментами, регулирующими уровень ацетилирования гистонов и других белков, что, в свою очередь, влияет на экспрессию генов. Нарушение работы HDAC связано с развитием онкологических заболеваний, что делает эти ферменты важными мишенями для разработки ингибиторов в терапии рака.

Целью данной работы является проведение молекулярного докинга лигандов, которые были получены на кафедре органической химии Российского университета дружбы народов [1], с выбранными структурами HDACs, а также анализ водородных связей для понимания механизмов взаимодействия и потенциала ингибирования.

Мы определили приблизительные сайты связывания с помощью сеточного метода DoGSite31. Этот метод использует разностный фильтр Гаусса для поиска потенциальных мест, где может происходить связывание. Он основывается исключительно на трёхмерной структуре макромолекул. Затем полученные результаты были разбиты на более мелкие подсчёты.

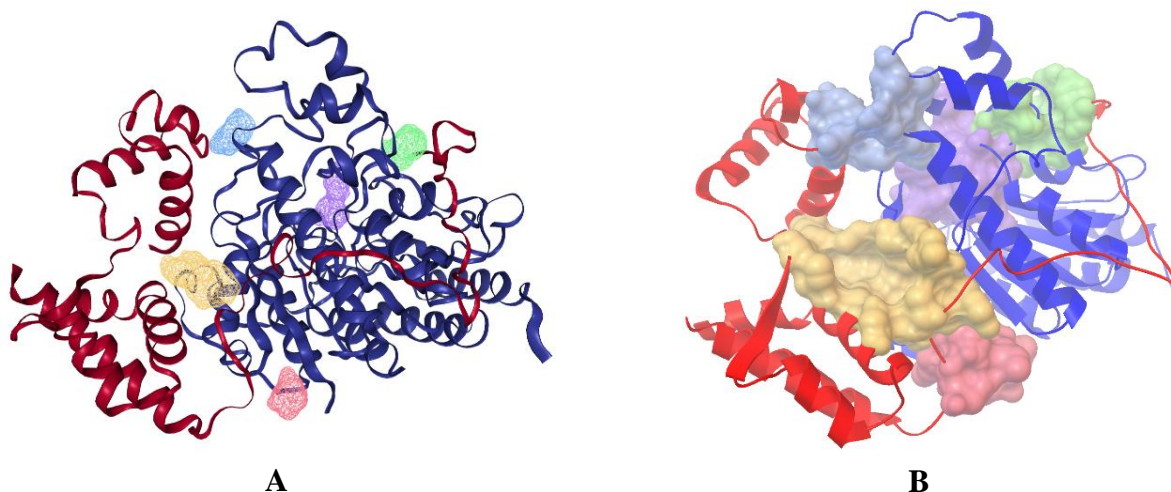


Рисунок 1. Визуализация сайтов связывания HDACs в различных программах: (А) сферическое энергетическое представление DoGSite31, (В) представление молекулярной поверхности в AutoDockTools.

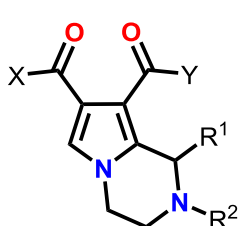
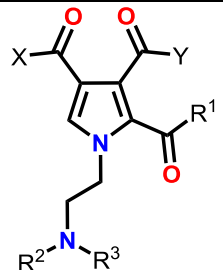
Для наглядности мы представили результаты анализа в виде таблицы 1. На основе этой таблицы мы выбрали пять перспективных участков, которые будем называть «карманами». Эти карманы представляют собой места, где молекулы-лиганды могут более вероятно связываться с исследуемой мишенью.

Таблица 1. Размеры активных сайтов HDACs и оценка энергий связывания лигандов.

HDACs	«Карман»	Объём,	Оценка связывания	HDACs	«Карман»	Объём,	Оценка связывания
HDAC1 (4BKX)	P_1	216.06	12.83	HDAC6 (4LXZ)	P_1	344.58	19.37
	P_2	109.06	12.24		P_2	217.6	11.23
	P_3	97.79	7.76		P_3	123.39	12.60
	P_4	94.21	7.02		P_4	118.78	12.45
	P_5	82.94	6.88		P_5	117.25	12.00
HDAC2 (5IWG)	P_1	244.74	19.03	HDAC6 (5EDU)	P_1	298.5	12.67
	P_2	241.66	13.34		P_2	250.88	16.12
	P_3	236.54	18.49		P_3	228.35	10.02
	P_4	235.01	17.78		P_4	215.04	14.18
	P_5	143.87	8.39		P_5	193.54	10.25
HDAC3 (4A69)	P_1	163.84	11.26	HDAC8 (1T69)	P_1	286.21	17.03
	P_2	63.33	15.86		P_2	123.9	8.94
	P_3	139.26	9.80		P_3	79.87	7.29
	P_4	130.56	6.14		P_4	65.02	6.30
	P_5	109.57	8.08		P_5	59.9	5.66

Для проведения молекулярного докинга использовались кристаллические структуры, полученные из базы данных Protein Data Bank (PDB): **HDAC1** и **HDAC2** являются универсальными мишенями для работы с раковыми клетками, поскольку они играют важную роль в подавлении опухолевых супрессоров, **HDAC6** уникален из-за своей структуры и связи с динамикой микротрубочек и клеточной миграцией, что важно для агрессивных опухолей, **HDAC8** и **HDAC3** – являются перспективными для исследования специфических заболеваний и онкологии [2]. Для каждого белка были удалены молекулы воды и несвязанные лиганды, добавлены атомы водорода и рассчитаны заряды Гастейгера. Геометрия молекул лигандов, представленных в таблице 2, была оптимизирована с помощью квантово-химического комплекса ORCA методом def2-QZVP.

Таблица 2. Структуры исследуемых лигандов и их модификации для молекулярного докинга с изоформами HDACs

 <p style="text-align: center;">1 a-f</p>					 <p style="text-align: center;">2 a-c</p>					
	X	Y	R¹	R²		X	Y	R¹	R²	R³
1a	OMe	OMe	Ph	Me	2a	OMe	OMe	Ph	Ph	H
1b	OMe	OMe	Ph	Bn	2b	OMe	OMe	Ph	Me	COMe
1c	NHOH	OMe	Ph	Me	2c	OMe	OMe	Ph	Me	CONHPh
1d	NHOH	OH	Ph	Me						
1e	Me	Me	Ph	Me						
1f	NOH(Me)	NOH(Me)	Ph	Me						

Докинг проводился с использованием AutoDock Vina. Для каждого белка был установлен сеточный бокс, охватывающий активный сайт фермента. Докинг был выполнен для каждого белка и лиганда по отдельности.

После завершения докинга результаты были проанализированы для оценки водородных связей, образующихся между лигандом и активным сайтом белка. Для удобства мы свели показатели в отдельную таблицу 3.

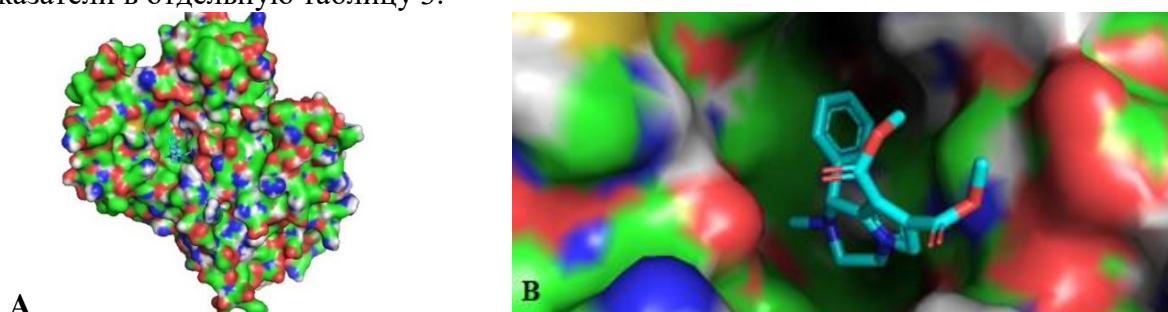


Рисунок 2. Взаимодействие лиганда **1a** с активным сайтом P_5 HDAC1: (A) расположение лиганда на поверхности белка, (B) увеличенное изображение комплекса в области активного сайта.

Таблица 3. Энергии связывания лигандами с активными карманами изоформ HDACs

Биомишень		Молекулы лиганды								
		1a	1b	1c	1d	1e	1f	2a	2b	2c
HDACs	«Карман»	Энергия связывания, ккал/моль								
HDAC1 (4BKX)	P_1	-6.5	-7.7	-7.2	-7.2	-7.0	-7.2	-7.8	-7.2	-7.8
	P_2	-6.5	-8.0	-7.3	-7.2	-7.0	-7.3	-7.9	-7.3	-7.9
	P_3	-6.1	-7.0	-6.8	-6.7	-6.5	-6.2	-7.0	-6.4	-7.4
	P_4	-6.5	-7.8	-7.2	-7.1	-6.9	-7.3	-7.0	-7.2	-7.9
	P_5	-6.5	-8.1	-7.2	-7.2	-6.9	-7.2	-7.8	-7.3	-7.8
HDAC2 (5IWG)	P_1	-6.8	-6.5	-6.7	-7.2	-7.1	-7.4	-6.8	-6.3	-7.8
	P_2	-7.0	-7.4	-7.2	-6.8	-6.9	-7.0	-6.5	-6.6	-8.3
	P_3	-6.6	-6.6	-7.5	-7.0	-6.9	-7.4	-6.7	-6.7	-6.8
	P_4	-7.0	-7.1	-7.4	-7.4	-7.0	-6.9	-7.6	-6.8	-8.1
	P_5	-6.9	-7.5	-6.9	-7.4	-6.9	-7.1	-6.8	-6.8	-9.0
HDAC3 (4A69)	P_1	-6.7	-8.0	-7.2	-7.1	-7.0	-7.2	-8.3	-7.3	-9.1
	P_2	-7.1	-7.0	-6.9	-7.6	-7.0	-7.4	-8.2	-7.7	-9.0
	P_3	-6.7	-7.8	-7.4	-7.5	-7.0	-7.0	-6.6	-7.2	-9.0
	P_4	-6.5	-6.4	-6.6	-7.7	-6.8	-7.2	-8.2	-6.9	-7.9
	P_5	-6.5	-8.0	-7.2	-7.7	-6.9	-7.4	-8.3	-7.6	-9.4
HDAC6 (4LXZ)	P_1	-7.2	-7.9	-7.4	-7.3	-7.4	-7.9	-7.7	-7.3	-8.3
	P_2	-7.2	-7.2	-7.8	-7.6	-7.4	-7.9	-7.7	-7.0	-8.7
	P_3	-7.3	-7.3	-7.4	-7.5	-7.5	-7.9	-7.7	-7.3	-8.2
	P_4	-6.9	-7.3	-6.8	-6.1	-7.2	-6.5	-7.7	-7.2	-7.9
	P_5	-6.8	-7.3	-7.7	-6.7	-7.0	-7.4	-7.6	-7.0	-9.7
HDAC6 (5EDU)	P_1	-7.9	-6.7	-7.1	-6.7	-8.0	-7.1	-7.6	-6.4	-8.2
	P_2	-6.8	-7.1	-7.1	-6.8	-6.4	-7.0	-6.7	-6.3	-7.2
	P_3	-7.1	-7.4	-8.5	-8.0	-7.3	-6.9	-7.9	-6.1	-7.1
	P_4	-6.6	-6.3	-6.9	-6.4	-6.9	-6.6	-7.4	-6.3	-7.5
	P_5	-7.9	-8.3	-7.3	-6.5	-7.3	-8.3	-8.4	-7.6	-9.0
HDAC8 (1T69)	P_1	-5.5	-5.5	-5.6	-5.5	-5.7	-6.1	-6.4	-5.3	-7.1
	P_2	-5.9	-5.8	-5.8	-5.8	-5.7	-6.7	-6.8	-5.6	-7.2
	P_3	-5.4	-5.4	-5.9	-5.9	-5.7	-6.7	-6.5	-6.2	-7.2
	P_4	-5.6	-5.9	-5.6	-5.9	-5.6	-6.1	-5.4	-5.5	-7.3
	P_5	-5.8	-6.3	-5.9	-6.1	-5.7	-6.7	-6.9	-6.7	-7.1

По результатам расчётов энергий связывания между молекулами лигандов и активных карманами различных изоформ HDACs можно сделать вывод, что для биомишени **HDAC1 (4BKX)** лиганды **1b**, **1f** и **2b** продемонстрировали наиболее сильные взаимодействия с энергиями связывания до **-8.1 ккал/моль**. Это указывает на высокий потенциал ингибирования этой изоформы. **HDAC2 (5IWG)** продемонстрировало образование сильных водородных связей для лигандов **1b** и **1f**, особенно в карманах **P_2** и **P_5**, с энергиями до **-7.5 ккал/моль**. Это указывает на значимый ингибирующий потенциал наших соединений. Лиганды показали немного меньшие значения связывания по сравнению с **HDAC1** и **HDAC2**, но всё же сохраняют стабильные взаимодействия, особенно лиганд **2b** с энергиями около **-8.3 ккал/моль**. **HDAC6** продемонстрировали самые сильные взаимодействия среди всех изоформ, с энергиями связывания до **-9.7 ккал/моль** для лигандов **2b** и **2c**. Лиганды **1f** и **2a** также показали сильные связи, что делает их хорошим кандидатом для дальнейшего изучения ингибирования. В случае HDAC8 были зарегистрированы относительно высокие энергии связывания.

На основании проведенного докинга можно сделать вывод, что лиганды **1b**, **1f**, **2a**, **2b** и **2c** демонстрируют наибольший ингибирующий потенциал для изоформ **HDAC1**, **HDAC2** и **HDAC6**. Особенно сильные взаимодействия наблюдаются для **HDAC6**, что делает эту изоформу наиболее перспективной мишенью для дальнейшего исследования. Лиганды **2a** и **2c** показали наивысшие значения энергии связывания, что делает их хорошими кандидатами для разработки специфичных ингибиторов **HDAC**. **HDAC8** напротив, продемонстрировал меньшее сродство к предложенным лигандам, что может потребовать дополнительной оптимизации их структуры для более специфичного ингибирования этой изоформы.

Таким образом, проведенное наше исследование подтверждает высокую перспективность предложенных лигандов как потенциальных ингибиторов **HDAC**, особенно для изоформ **HDAC1**, **HDAC2** и **HDAC6**.

Список литературы

1. Golantsov NE, Golubenkova AS, Festa AA, Varlamov AV, Voskressensky LG. Assembly of 1,2,3,4-Tetrahydropyrrolo[1,2-a]pyrazines via the Domino Reaction of 2-Imidazolines and Terminal Electron-Deficient Alkynes. J Org Chem. 2022 Mar 4;87(5):3242-3253. doi: 10.1021/acs.joc.1c02930. Epub 2022 Jan 20. PMID: 35049314.
2. Blackburn C, Barrett C, Brunson M, Chin J, England D, Garcia K, Gigstad K, Gould A, Gutierrez J, Hoar K, Rowland RS, Tsu C, Ringeling J, Wager K, Xu H. Histone deacetylase inhibitors derived from 1,2,3,4-tetrahydropyrrolo[1,2-a]pyrazine and related heterocycles selective for the HDAC6 isoform. Bioorg Med Chem Lett. 2014 Dec 1;24(23):5450-4. doi: 10.1016/j.bmcl.2014.10.022. PMID: 25454270.

ВЫСОКОТОЧНОЕ НЕЭМПИРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛ МОНОГАЛОГЕНИДОВ СКАНДИЯ И ИТТРИЯ

Игошин Ф.А., Борисова А.С., Наваркин И.С., Смирнов А.Н., Соломоник В.Г.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново
sol@isuct.ru

В последние десятилетия значительные усилия были направлены на развитие методов неэмпирической квантовой химии, способных предсказывать свойства молекул с точностью, сопоставимой с точностью экспериментальных методов. Расчеты энергий атомизации молекул с погрешностью, не превышающей ± 1 ккал/моль, в квантово-химической литературе принято называть расчетами с «химической точностью». Термин «спектроскопическая точность» означает, что спектроскопические параметры молекулы – равновесные межъядерные расстояния и частоты колебаний – удалось вычислить с погрешностью не выше ± 0.0005 Å и ± 1 см⁻¹ соответственно [1]. На современном уровне развития теории электронного строения вещества и вычислительной техники достижение столь высокой точности описания спектроскопических свойств многоэлектронной молекулы с применением одного-единственного метода квантовой химии вряд ли возможно. Однако такая задача может быть решена, если для ее решения применить составной метод (составной подход). Его основная идея состоит в разбиении энергии молекулы на несколько частей, величина которых обусловлена внутри-молекулярными взаимодействиями разной природы (эффектами электронной корреляции, релятивистскими эффектами и пр.), и раздельном вычислении этих компонентов с применением теоретических методов разного уровня сложности и трудоемкости. За последние десятилетия было разработано немало схем составных квантово-химических вычислений термодинамических свойств молекул, построенных из атомов элементов первых трех периодов Периодической системы Д.И. Менделеева (см. обзор [1]). Обширные вычислительные эксперименты продемонстрировали высокую точность и эффективность наиболее удачных из предложенных составных методов: «химически точные» составные вычисления энергий образования и атомизации молекул, содержащих около 100 атомов элементов 1–3 периодов, ныне стали вполне рутинными.

Молекулы, содержащие атомы более тяжелых элементов, и особенно *d*- и *f*-элементов, оказались гораздо более трудными объектами для вычислительной квантовой химии. Как правило, такие молекулы имеют сложное электронное строение, обладают открытыми электронными оболочками и очень низкими энергиями электронного возбуждения, и поэтому подвержены гораздо более сильным корреляционным и релятивистским эффектам, чем молекулы, построенные лишь из легких атомов. В литературе было сделано лишь несколько попыток распространить составной подход на соединения *d*-элементов. Из сопоставления результатов составных квантово-химических вычислений с данными экспериментов был сделан вывод, что критерий «химической» точности теоретического описания соединений такого рода следует «ослабить» до ± 3 ккал/моль [2]. Причиной такого «ослабления» явились не только трудности теоретического характера, но и то обстоятельство, что экспериментальные данные о молекулярных параметрах, обычно используемые в качестве эталонов при калибровке составных методов, для соединений *d*-элементов имеют погрешность, как правило, существенно превышающую экспериментальные ошибки в параметрах молекул, построенных из легких атомов.

В работе [3] составной подход был впервые распространен на соединения 4*f*-элементов (лантаноидов, Ln). Одна из наиболее гибких композиционных схем – метод Феллера–Питерсона–Диксона (ФПД) [1] – была подвергнута модификации [3] с целью учета особенностей электронного строения соединений лантаноидов. Работоспособность метода была испытана на примере 17 молекул моногалогенидов и оксидов лантаноидов. Оказалось, что, несмотря на еще большую сложность электронной структуры и еще большую силу корреля-

ционных и релятивистских эффектов в Ln-содержащих молекулах, модифицированный метод ФПД способен обеспечить определение их термодинамических характеристик с не менее высокой точностью, чем для соединений *d*-элементов. Кроме того, разработанный подход позволил с высокой точностью описывать спектроскопические свойства молекул, в том числе равновесные межъядерные расстояния и частоты колебаний (с погрешностью, не превышающей 0.005 Å и 5 см⁻¹ соответственно).

Цель настоящей работы: выяснить, какова точность, достигаемая методом ФПД [1], модифицированным в работе [3], при описании спектроскопических параметров соединений редкоземельных элементов. В качестве объектов исследования мы выбрали молекулы монофторидов и монохлоридов скандия и иттрия. Такой выбор продиктован тем обстоятельством, что спектроскопические характеристики указанных молекул известны из опыта с очень высокой точностью [4–8]. При оценке точности теоретических предсказаний это позволяет избавиться от ошибок, обусловленных неточностью экспериментальных «эталонов».

В основе нашей составной схемы лежат результаты расчетов методом связанных кластеров CCSD(T) в базисах TZ-, QZ- и 5Z-качества с последующей их экстраполяцией к пределу полного базисного набора (CBS). В CCSD(T)-расчетах была учтена корреляция и валентных, и внешнеостовных электронов, а именно *ns*- и $(n-1)spd$ -оболочек атомов металлов и *ns_p*-оболочек атомов галогенов. Свойства соединений скандия были вычислены в полноэлектронных расчетах с релятивистским гамильтонианом Дугласа–Кролла–Гесса (DK), а свойства соединений иттрия – с помощью релятивистского псевдопотенциала (PP), который заменяет собой 28 остовных электронов атома иттрия. Ошибка в результатах расчетов, вызванная применением PP и учетом в PP-расчетах скалярного релятивизма на атомах галогенов, была устранена путем введения поправки $\Delta(DK-PP)$, определяемой как разность величин молекулярных параметров, полученных в PP- и DK-расчетах в TZ-базисах. Корреляция электронов внутренних остовов атомов Y (*3spd*), Sc (*1s2sp*), F (*1s*) и Cl (*1s2sp* в ScCl или *2sp* в YCl) была учтена в CCSD(T)-расчетах с применением несжатых полноэлектронных TZ- и QZ-базисов Дайалла с экстраполяцией их результатов к пределу CBS. В этих расчетах была использована программа MOLPRO. Эффекты электронной корреляции высших порядков, $\Delta HO = CCSDT(Q) - CCSD(T)$, были найдены с применением программы MRCC. Эффекты спин-орбитального взаимодействия первого порядка ($\Delta SO1$) были определены из экспериментальных данных о тонкой структуре спектров атомов металлов и галогенов [9]. Эффекты спин-орбитального взаимодействия второго порядка ($\Delta SO2$) были вычислены методом Хартри–Фока с применением четырехкомпонентного релятивистского гамильтониана Дирака–Кулона по программе DIRAC.

Результаты вычислений равновесных межъядерных расстояний (r_e), частот гармонических колебаний (ω_e) и энергий атомизации (D_0) представлены в таблицах 1 и 2. Результаты расчетов плавно сходятся к пределу CBS. Ошибка неполноты TZ-базиса составляет –0.0057, –0.0103, –0.0082 и –0.0152 Å в межъядерных расстояниях; 3.9, 2.5, 7.5 и 5.1 см⁻¹ в частотах колебаний; 1.2, 3.0, 1.7 и 6.5 ккал/моль в энергиях атомизации молекул ScF, ScCl, YF и YCl соответственно. Поправка $\Delta(DK-PP)$ к межъядерному расстоянию составляет 0.002–0.003 Å, к частоте колебания – 0.2–1.0 см⁻¹, к энергии атомизации – 0.3–0.4 ккал/моль. Эффекты корреляции остовных электронов сокращают межъядерные расстояния на 0.003 Å и увеличивают частоты колебаний на 1 см⁻¹. Вклады ΔCV в энергии атомизации достигают 0.7 ккал/моль. В соединениях иттрия корреляционные поправки ΔHO приводят к увеличению r_e на 0.0015 Å, уменьшению ω_e на 1–2 см⁻¹ и изменению энергии атомизации на 0.1 ккал/моль. В соединениях скандия вклад ΔHO существенно больше: 0.0040 Å, 5.0 см⁻¹ и 1.0 ккал/моль соответственно. Расчеты показали, что вклад $T - (T)$ в поправку ΔHO в молекулах галогенидов скандия сходится по базису медленнее, чем та же поправка в галогенидах иттрия, поэтому для ее вычисления использованы базисы TZ-качества. Найдено, что учет спин-орбитального взаимодействия почти не изменяет межъядерные расстояния и частоты коле-

баний, но весьма сильно сказывается на энергии атомизации, достигая нескольких единиц ккал/моль.

Таблица 1. Параметры молекул ScF и ScCl: равновесные межъядерные расстояния r_e (Å), частоты колебаний ω_e (см⁻¹), энергии и энтальпии атомизации D_0 и $\Delta_{at}H^\circ$ (ккал/моль)

ScF				ScCl			
		r_e	ω_e	D_0	r_e	ω_e	D_0
CCSD(T)	TZ	1.7912	736.6	142.9	2.2388	449.0	102.8
	QZ	1.7881	738.8	143.8	2.2344	450.2	104.5
	5Z	1.7867	739.7	144.0	2.2311	450.9	105.2
	CBS	1.7855	740.5	144.1	2.2285	451.5	105.8
ΔCV		-0.0014	0.7	-0.3	-0.0037	1.0	-0.3
$\Delta SO1$				-0.7			-1.3
$\Delta SO2$		0.0000	0.0	-0.7	0.0000	0.1	-1.4
ΔHO^a	T – (T)	0.0021	-3.8	0.1	0.0035	-2.9	0.4
	(Q)	0.0006	-1.2	0.4	0.0005	-0.6	0.5
ZPE				-1.1			-0.6
		r_e	ω_e	$\Delta_{at}H^\circ(0\text{ K})$	r_e	ω_e	$\Delta_{at}H^\circ(0\text{ K})$
Итог		1.7869	736.2	141.9	2.2288	449.1	103.1
Опыт		1.78733(5) ^b	735.33 ^b	142.6(3.2) ^c	2.2303 ^d	447.4 ^d	

^{a)} [T – (T)] = CCSDT/TZ – CCSD(T)/TZ, (Q) = CCSD(Q)/DZ – CCSDT/DZ; ^{b)} [4]; ^{c)} [10]; ^{d)} [5].

Таблица 2. Параметры молекул YF и YCl: равновесные межъядерные расстояния r_e (Å), частоты колебаний ω_e (см⁻¹), энергии и энтальпии атомизации D_0 и $\Delta_{at}H^\circ$ (ккал/моль)

YF				YCl			
		r_e	ω_e	D_0	r_e	ω_e	D_0
CCSD(T)	TZ-PP	1.9357	629.1	161.9	2.4018	375.2	122.1
	QZ-PP	1.9310	634.1	163.1	2.3945	377.1	123.9
	5Z-PP	1.9291	635.5	163.4	2.3901	378.9	126.5
	CBS	1.9275	636.6	163.6	2.3866	380.3	128.6
DK-PP		-0.0018	1.0	-0.3	-0.0031	0.2	-0.4
ΔCV		-0.0016	0.5	0.7	-0.0031	0.6	0.5
$\Delta SO1$				-1.3			-1.8
$\Delta SO2$		-0.0001	0.0	0.0	-0.0001	0.0	-0.9
ΔHO^a	T – (T)	0.0011	-1.2	0.0	0.0013	-0.7	-0.3
	(Q)	0.0005	0.8	0.1	0.0001	-0.2	0.1
ZPE				-0.9			-0.5
		r_e	ω_e	$\Delta_{at}H^\circ(0\text{ K})$	r_e	ω_e	$\Delta_{at}H^\circ(0\text{ K})$
Итог		1.9256	636.1	161.9	2.3817	380.2	125.5
Опыт		1.92547(3) ^b	636.467(1) ^b	162.8(3.2) ^c	2.38200(40) ^d	380.7 ^e	

^{a)} [T – (T)] = CCSDT/DZ – CCSD(T)/DZ, (Q) = CCSD(Q)/DZ – CCSDT/DZ; ^{b)} [6]; ^{c)} [10]; ^{d)} [7];

^{e)} [8].

Равновесные дипольные моменты молекул μ_e были найдены в приближении CCSD(T)/CBS путем численного дифференцирования энергии молекулы, помещенной в слабое электростатическое поле, по напряженности этого поля.

Сравнение с данными экспериментов (табл. 1, 2 и 3) показывает, что рассчитанные нами параметры молекул YF, YCl и ScF обладают *спектроскопической* точностью: отличие величин r_e , ω_e и μ_e от опытных данных не превышает 0.0004 Å, 0.9 см⁻¹ и 0.01 Д соответственно. Вычисленные параметры молекулы ScCl отличаются от экспериментальных чуть больше: на 0.0015 Å и 1.7 см⁻¹ соответственно. Снижение точности результатов расчетов свойств

ScCl может быть вызвано недостаточно полным учетом электронной корреляции и неточностью корреляционных поправок высшего порядка $\Delta\text{НО}$. Спектроскопическая точность при описании этих молекул может быть достигнута при использовании более широких базисов и при учете в СС-расчетах поправок $\Delta\text{НО}$ электронных возбуждений более высоких порядков.

Энтальпии атомизации молекул были найдены в наших расчетах с химической точностью: отклонение вычисленных энтальпий атомизации молекул ScF и YF от экспериментальных данных составляет менее 1 ккал/моль. Экспериментальные данные об энтальпиях атомизации молекул ScCl и YCl отсутствуют. Можно ожидать, что точность теоретического предсказания этих величин так же высока, как и для молекул фторидов.

Таблица 3. Дипольные моменты молекул μ_e (Д)

	ScF	ScCl	YF	YCl
Теория	1.716	2.606	1.830	2.578
Опыт	1.72(2) ^a		1.82(8) ^b	2.587(29) ^c

^a) [11]; ^b) [12]; ^c) [7].

В целом результаты нашей работы показывают, что метод [3] является эффективным инструментом теоретической химии, способным с очень высокой точностью описывать как термохимию, так и спектроскопические характеристики молекул соединений переходных металлов и лантаноидов.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FZZW-2023-0010).

Список литературы

1. Peterson K.A., Feller D., Dixon D.A. Theor. Chem. Acc. 2012, 131, 1079.
2. DeYonker N.J., Peterson K.A., Steyl G., Wilson A.K., Cundari T.R. J. Phys. Chem. A 2007, 111, 11269.
3. Smirnov A.N., Solomonik V.G. J. Chem. Theory Comput. 2017, 13, 5240.
4. Shenyavskaya E.A., Verges J., Topouzkhianian A., Lebeaultdorget M.A., Dincan J., Effantin C., Bernard A. J. Mol. Spectrosc. 1994, 164, 129.
5. Shenyavskaya E.A., Mal'tsev A.A., Kataev D.I., Gurvich L.V., Opt. Spektrosk. 1969, 26, 937.
6. Kaledin L.A. Mol. Phys. 1991, 72, 1203.
7. Simard B., James A.M., Hackett P.A. J. Chem. Phys. 1992, 96, 2565.
8. Janney G.M. J. Opt. Soc. Am. 1966, 56, 1706.
9. Kramida A., Ralchenko Yu., Reader J., NIST ASD Team. NIST Atomic Spectra Database, <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>.
10. Hildenbrand D.L. Lau K.H. J. Chem. Phys. 1995, 102, 3769.
11. Simard B., Vasseur M., Hackett P.A. Chem. Phys. Lett. 1991, 176, 303.
12. Shirley J., Scurlock C., Steimle T., Simard B., Vasseur M., Hackett P.A. J. Chem. Phys. 1990, 93, 8580.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ДИМЕРИЗАЦИИ ИМИНИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

Кликушин А.С.^{1,2}, Доронин М.М.¹, Мулина О.М.¹, Медведев М.Г.¹, Терентьев А.О.¹

¹ Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва

² Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва
alex.klikushin.hcc@gmail.com

Одноэлектронные окислители нашли широкое применение в органическом синтезе для генерации радикалов [1, 2]. Ярким примером таких окислителей являются соединения переходных металлов в высоких степенях окисления (Mn^{+3} , Fe^{+3} , Co^{+3} , Cu^{+2} , Ag^{+}). Немалую роль в синтезе имеют и окислители на основе f-элементов (Eu^{+3} , Ce^{+4}) [3, 4]. Удобство использования диктуется тем, что, изменяя координационное окружение металла можно достичь необходимых значений окислительно-восстановительных потенциалов, что позволяет достичь контроля над протеканием химического процесса.

Недавно коллеги из лаборатории исследования гомолитических реакций изучая реакцию между фенилсульфинатом натрия и (1-азидовинил)бензола обнаружили, что при использовании церий аммоний нитрата в качестве одноэлектронного окислителя образуется симметричный азин, когда как при использовании триацетата марганца образуется (Z)-1-фенил-2-(фенилсульфонил)этен-1-амин (см. схему 1). Настоящая работа посвящена квантово-химическому исследованию, с использованием формализма теории функционала плотности, механизмов образования разных продуктов. В процессе работы было обнаружено, что промежуточный N-центрированный радикал способен на координацию и восстановление марганца обратно до степени окисления +3.

Работа была выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования «Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мега-класса» НИЦ «Курчатовский институт», <http://ckp.nrcki.ru/>.

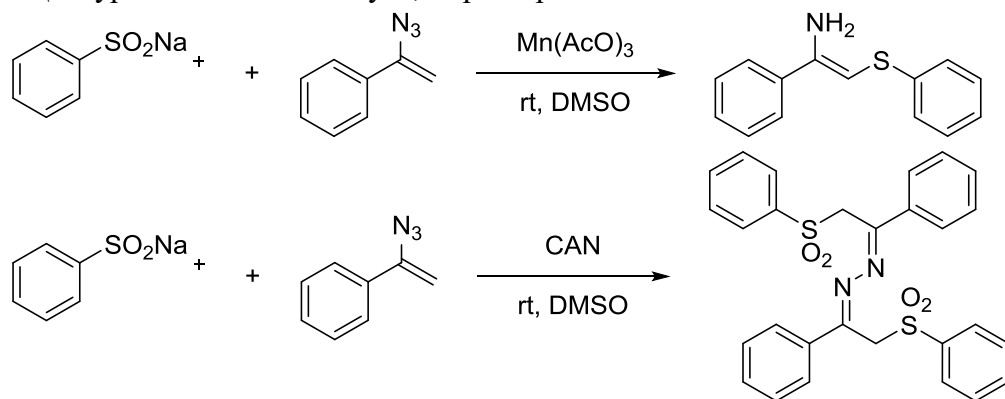


Схема 1. Образующиеся продукты при использовании триацетата марганца и церий аммоний нитрата в качестве одноэлектронных окислителей.

Список литературы

1. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50.1, doi: 10.1039/D0CS00688B.
2. *Chemical Reviews*, 2005, 105.6, 2329, doi: 10.1021/cr050523v.
3. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2019, 361.6, 1259, doi: 10.1002/adsc.201801499.
4. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2017, 15.37, 7824, doi: 10.1039/C7OB01904A.

РЕЗИСТИВНОЕ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕ В НАНОСТРУКТУРЕ БИГРАФЕН/ДИАМАН, ПОЛУЧЕННОЙ НА ПОДЛОЖКЕ $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ПУТЕМ ОБЛУЧЕНИЯ ПУЧКОМ ЭЛЕКТРОНОВ

Климчук Д.О., Варламова Л.А., Сорокин П.Б.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Москва
d.klimchuk@misis.ru

Резистивное переключение, характерное для мемристорных структур, играет критически важную роль в энергоэффективном развитии современной электроники. Среди наиболее перспективных материалов в данной области выделяют 2D структуры, в частности, алмааны – квазидвумерные алмазные плёнки [1-3].

Работа, проведённая на базе эксперимента, посвящена изучению свойств наноструктуры биграфен/алмаан в отношении резистивного переключения. Данная система демонстрирует изменение сопротивления под действием напряжения.

Теоретическая часть исследования посвящена изучению влияния внешнего электрического поля на стабильность алмаанов, обусловленную присутствием пероксидных групп. С помощью теории функционала плотности (DFT) была получена зависимость величины энергетического барьера структуры от напряжённости внешнего электрического поля.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №24-79-10299). Лаборатория цифрового материаловедения была создана в рамках реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» и мероприятий направленных на развитие и реализацию прорывных научных исследований и разработок, в том числе получение по итогам прикладных научных исследований и (или) экспериментальных разработок результатов интеллектуальной деятельности Грант К6-2022-041.

Список литературы

1. Sorokin, P.B.; Yakobson, B.I. Two-Dimensional Diamond—Diamane: Current State and Further Prospects. *Nano Lett.* 2021, 21, 5475–5484.
2. Zhao, Q.; Xie, Z.; Peng, Y.-P.; Wang, K.; Wang, H.; Li, X.; Wang, H.; Chen, J.; Zhang, H.; Yan, X. Current Status and Prospects of Memristors Based on Novel 2D Materials. *Mater. Horiz.* 2020, 7, 1495–1518.
3. Guowen Qin, Lailei Wu & Huiyang Gou (2021) Diamane: design, synthesis, properties, and challenges, *Functional Diamond*, 1:1, 83-92.

ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ОКТА(4-ПРОПИЛФЕНОКСИ)ФТАЛОЦИАНИНА И ЕГО МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ С Al(III), Ga(III) И In(III)

Князева А.А., Петрова У.А., Ерошин А.В., Жабанов Ю.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново
knyazeva_alina1@mail.ru

Фталоцианины, представляют собой обширный класс макротетрациклических соединений, которые применяются в качестве свето- и термостойких пигментов и красителей, химических катализаторов. Они обеспечивают защиту живых организмов от радиационного поражения, могут быть перспективны в качестве препаратов для диагностирования и лечения онкологических заболеваний. Кроме того, благодаря своим электронным свойствам они могут быть использованы в качестве полупроводников или для создания органических солнечных элементов.

В данной работе проведено исследование геометрического и электронного строения молекулы окта(4-пропилфенокси)фталоцианина и его металлокомплексов с Al(III), Ga(III) и In(III) методами квантовой химии. Оптимизация геометрии с последующим расчетом частот гармонических колебаний была проведена с помощью программного пакета Gaussian09 методом DFT в приближении CAM-B3LYP в комбинации с базисом def2-TZVP для атомов C и H и def2-TZVPD для O, N, Cl, Al, Ga, In. Кроме того, остовная электронная оболочка In(III) была описана с помощью псевдопотенциала. Модели молекул и формы орбиталей были визуализированы с помощью программы Chemcraft.

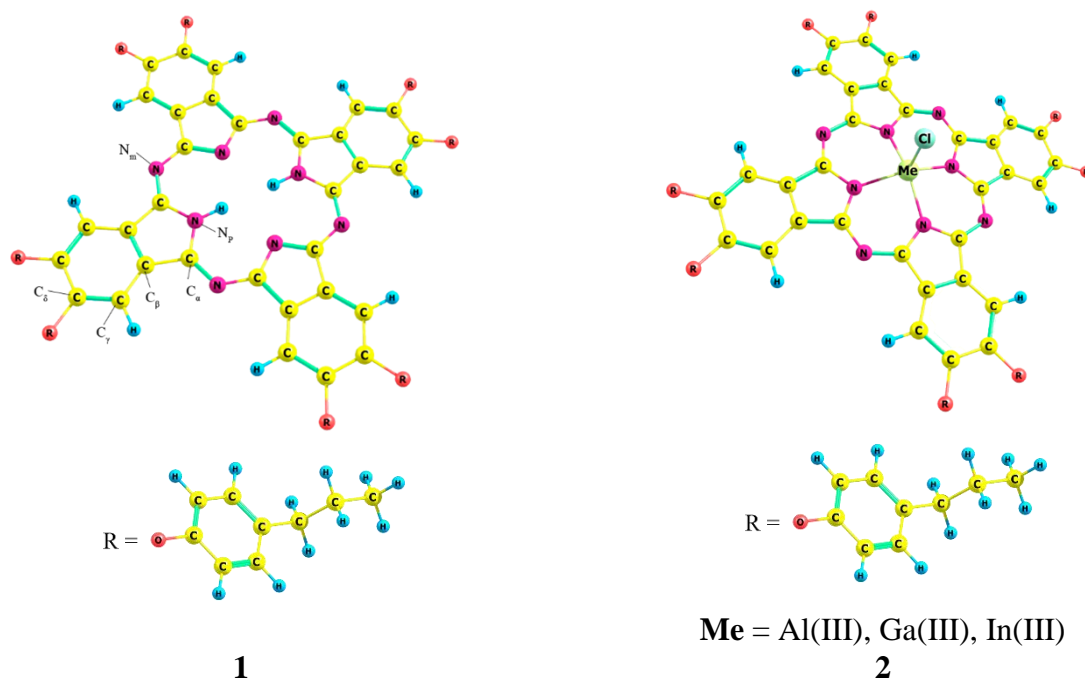


Рисунок 1. Молекулярные структуры окта(4-пропилфенокси)фталоцианина (1) и его металлокомплексов с Al(III), Ga(III), In(III) (2).

Окта(4-пропилфенокси)фталоцианин (1) обладает плоской структурой макроцикла, а его металлокомплексы с Al(III), Ga(III) и In(III) (2) характеризуются куполообразным искажением макротетрациклического остова. Установлено, что с увеличением порядкового номера атома металла межъядерные расстояния Me–N (Me = Al, Ga, In) увеличиваются, в то время как угол N_P–Me–N_P уменьшается с увеличением размера атома металла. По сравнению с рассчитанными данными для безметалльного окта(4-пропилфенокси)фталоцианина у исследуе-

XI Всероссийская молодежная школа-конференция «Квантово-химические расчеты:
структура и реакционная способность органических и неорганических молекул»

мых молекул наблюдается укорачивание внутрициклических связей $C_{\alpha}-N_m$, $C_{\alpha}-C_{\beta}$, $C_{\gamma}-C_{\delta}$, $C_{\delta}-C_{\delta}$ и удлинение связей N_p-C_{α} , $C_{\beta}-C_{\beta}$, $C_{\beta}-C_{\gamma}$ (таблица 1).

Таблица 1. Межъядерные расстояния (Å) и валентные углы (°) для $MePcR$ (где $Me = H_2, Al, Ga, In$).

Молекула	H ₂ PcR ₈		AlClPcR ₈	GaClPcR ₈	InClPcR ₈
	Изоиндолениновые фрагменты ^a	Изоиндольные фрагменты ^a			
Симметрия	C ₁				
Межъядерные расстояния, Å					
H-N _p	1.009	-	-	-	-
Me-Cl	-	-	2.159	2.200	2.349
Me-N _p	-	-	1.971	2.010	2.154
N _p -C _α	1.366	1.352	1.369	1.365	1.361
C _α -N _m	1.306	1.324	1.309	1.312	1.319
C _α -C _β	1.445	1.461	1.445	1.448	1.453
C _β -C _β	1.397	1.388	1.388	1.390	1.395
C _β -C _γ	1.389	1.383	1.388	1.387	1.386
C _γ -C _δ	1.375	1.381	1.376	1.377	1.378
C _δ -C _δ	1.414	1.407	1.414	1.413	1.411
N _p ...N _p	4.025	3.878	3.839	3.898	4.018
Валентные углы, °					
N _p -C _α -N _m	127.97	127.74	127.41	127.54	127.61
N _p -C _α -C _β	106.18	110.58	109.82	109.11	108.08
C _α -C _β -C _β	107.59	105.71	106.47	106.60	106.76
C _α -C _β -C _γ	131.34	132.95	132.16	132.11	132.08
C _α -C _γ -C _δ	117.93	117.70	117.61	117.70	117.89
C _γ -C _δ -C _δ	121.00	120.96	121.01	121.00	120.97
C _α -N _m -C _α	124.23		122.64	123.59	125.62
N _p -Me-N _p	-	-	153.76	151.33	137.76
N _p -Me-Cl	-	-	103.12	104.32	111.11
N _m -Me-N _m	-	-	163.18	161.06	148.82

^aизоиндолининовые фрагменты – те, в которых атом азота N_p связан с водородом, изоиндольные – без водорода.

Кроме того, можно отметить, что все полученные структуры относятся к точечной группе симметрии C_1 из-за наличия объемных периферических заместителей.

Также было выполнено моделирование электронных спектров поглощения на основе TDDFT расчетов. Число возбужденных состояний составило 30. Анализируя смоделированные электронные спектры поглощения мы установили, что интенсивная Q-полоса в длинноволновой видимой области спектра у окта(4-пропилфеноксифталоцианина (1) находится около 630 нм, в то время как у металлокомплексов с $Al(III)$, $Ga(III)$ и $In(III)$ (2) наблюдается bathochromic сдвиг максимума поглощения примерно на 17, 14 и 14 нм соответственно (рисунк 2).

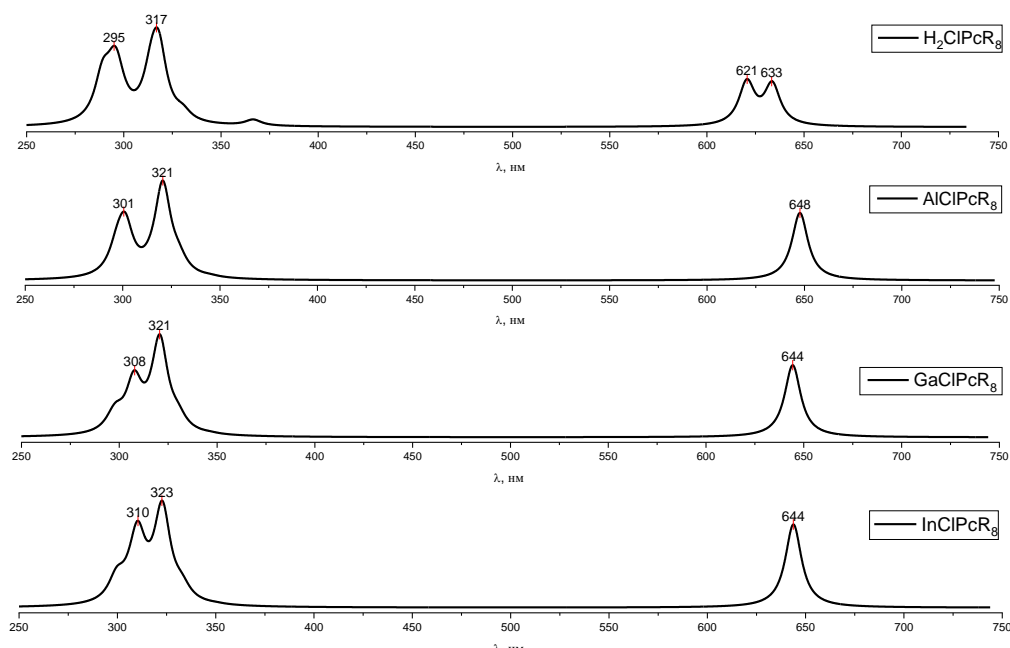


Рисунок 2. Смоделированные электронные спектры поглощения окта(4-пропилфеноксифталоцианина и его металлокомплексов с Al(III), Ga(III) и In(III).

Данные полосы поглощения обусловлены переходами с высшей занятой молекулярной орбитали на низшую свободную молекулярную орбиталь. Формы рассматриваемых МО представлены на рисунке 3. При этом мы можем отметить, что данные орбитали локализованы на фталоцианиновом остоле, но не на заместителях, поэтому на положение Q - полосы они не оказывают существенного влияния.

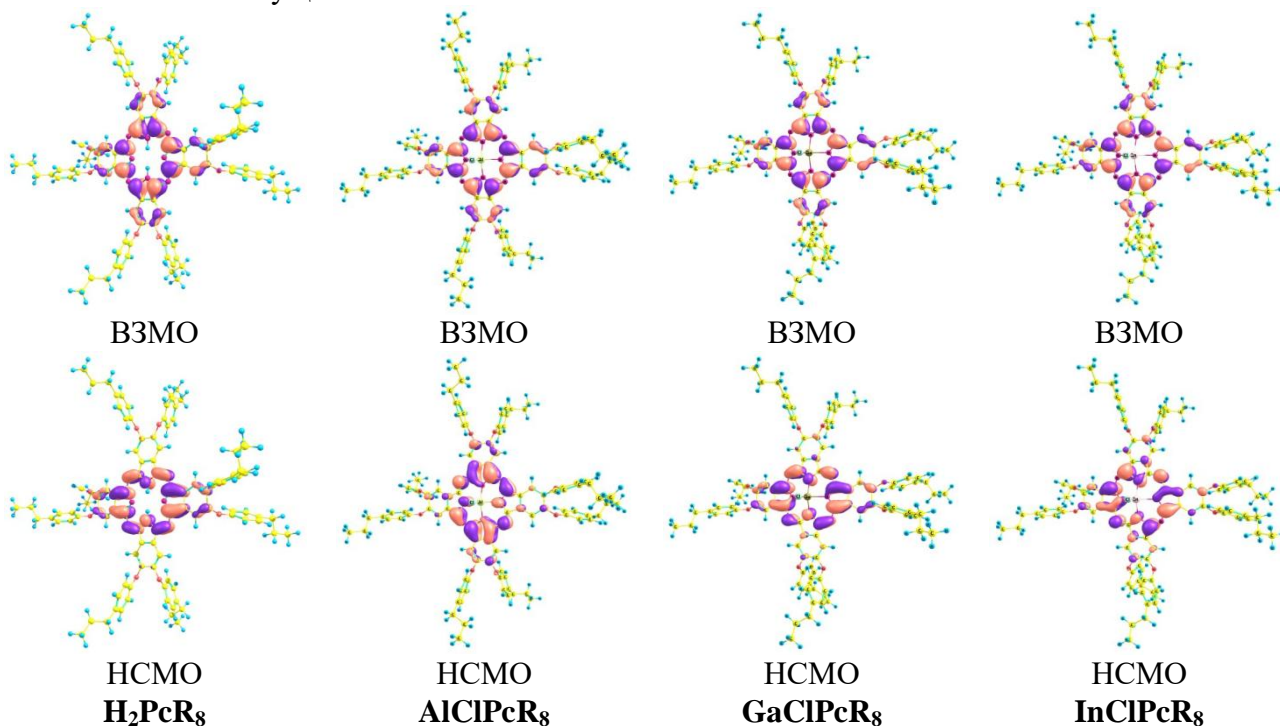


Рисунок 3. Формы граничных молекулярных орбиталей для окта(4-пропилфеноксифталоцианина и его металлокомплексов с Al(III), Ga(III) и In(III).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 24-73-10107

СТРУКТУРА ИНДОМЕТАЦИНА КАК КЛЮЧ К СОЗДАНИЮ ТВЕРДЫХ ФОРМ С ЗАДАННЫМИ СВОЙСТВАМИ

Ковалев А.Е.^{1,2}, Белов К.В.², Ходов И.А.²

¹ Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново

² Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново
aleks-kovalev-2001@mail.ru

Индометацин является фармацевтически-активным компонентом ряда нестероидных противовоспалительных препаратов (НПВП) [1]. Эффективность и биологическая доступность такого рода препаратов зависит от характеристик структуры молекул индометацина. Поэтому квантово-химические расчеты, а также их экспериментальная проверка является критически важной при разработке новых и модификации известных лекарственных форм с улучшенными свойствами [2]. Одним из эффективных методов экспериментальной верификации квантово-химических расчетов, которая дает точную информацию о химической и пространственной структуре молекул является ЯМР спектроскопия. Целью настоящего исследования является характеристика структуры малых молекул индометацина методами квантово-химических расчетов и ЯМР.

В ходе выполнения работы был проведен анализ структуры молекул индометацина при помощи одно- и двумерных подходов ЯМР спектроскопии в среде дейтерированного диметилсульфоксида (ДМСО- d_6). Представлены и проанализированы характеристики спектров ЯМР и сопоставлены с данными квантово-химических расчетов. Был рассмотрен вопрос важности учета растворителя в процессе проведения компьютерного моделирования, а также точности полученных экспериментальных результатов в зависимости от учета среды. Будут приведены величины R^2 для расчетных и экспериментальных значений химического сдвига сигналов 1H ЯМР, с целью оценки точности полученных данных квантово-химических расчетов. Результаты, полученные в ходе исследования являются критически важными для подбора условий компьютерного эксперимента направленного на корректное и точное описание характеристик структуры малых молекул лекарственных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ № 22-13-00257).

Список литературы

1. J. Therm. Anal. Calorim. 2024, 149, 1015–1028, doi:10.1007/S10973-023-12756-3
2. RSC Adv. 2024, 14, 4129–4141, doi:10.1039/D3RA08481G.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ДИ(5-ФЕНИЛ(1,3,4-ОКСАДИАЗОЛ-2-ИЛ))БЕНЗОЛА

Коновалова А.А., Лапыкина Е.А., Гиричева Н.И.

Ивановский государственный университет, Иваново

ealapikina@yandex.ru

Производные оксадиазола имеют потенциальное применение в области светодиодной техники (OLED), лазерах и оптических датчиках, демонстрируют химическую и термическую стабильность, а также обнаруживают сильную флуоресценцию в синей области спектра, что объясняет их эффективное применение в современной микро- и нанoeлектронике [1-2]. Изучение ЭСП молекул в видимой области спектра позволяет объяснить окраску веществ и дают информацию об электронной структуре молекул. Анализ спектров создает основу для проверки и развития различных аспектов теории строения молекул и межмолекулярных взаимодействий [3].

С помощью квантово-химических расчетов (Gaussian09, DFT/B97D/6-311++G**) выполнено определение геометрического строения *пара*-, *мета*- и *орто*- изомеров ди(5-фенил(1,3,4-оксадиазол-2-ил))бензола (диФОДБ). Отметим, что каждый из изомеров имеет несколько конформеров, на рисунке 1 представлены наиболее энергетически выгодные структуры.

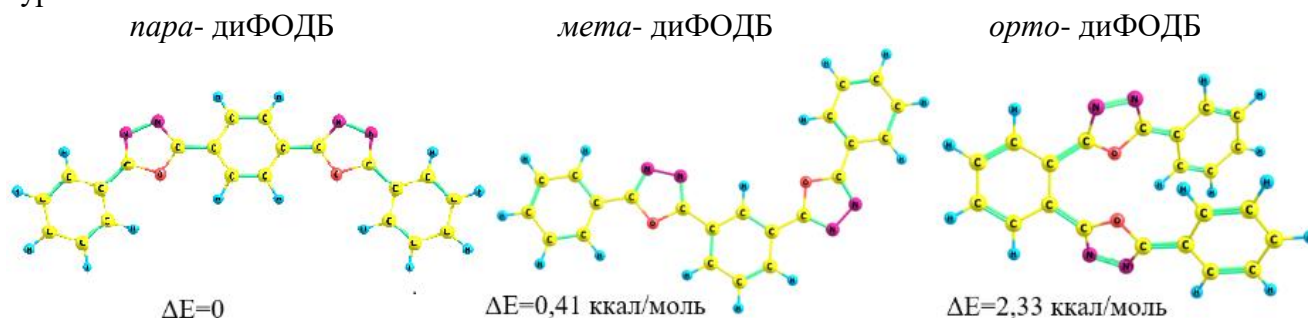


Рисунок 1. *Пара*-, *мета*- и *орто*-диФОДБ изомеры и их относительные энергии

По результатам расчетов методами TD-DFT/B97D и TD-DFT/B3LYP с базисом 6-311++G** были определены энергии (ΔE), длины волн переходов (λ), силы осцилляторов (f), а также молекулярные орбитали, между которыми осуществляется электронный переход для изомеров молекул диФОДБ.

Таблица 1. Результаты квантово-химических расчетов электронных спектров диФОДБ (TD-DFT/B97D и TD-DFT/B3LYP)

Поглощение					
диФОДБ	TD-DFT	λ , нм	f	Отнесение	ΔE , эВ
<i>пара-</i> дизамещенный	B97D	424	1.0821	B3MO \rightarrow HCMO	2.93
		341	0.1032	B3MO \rightarrow HCMO(+1)	3.64
		315	0.3810	B3MO(-1) \rightarrow HCMO(+1)	3.94
	B3LYP	356	1.4748	B3MO \rightarrow HCMO	3.48
		255	0.2449	B3MO(-1) \rightarrow HCMO(+1)	4.87
<i>мета-</i> дизамещенный	B97D	405	0.0142	B3MO \rightarrow HCMO	3.06
		384	0.0387	B3MO \rightarrow HCMO	3.23
		355	1.1202	B3MO \rightarrow HCMO(+1)	3.49
		333	0.1401	B3MO(-1) \rightarrow HCMO(+1)	3.72
	B3LYP	311	0.8168	B3MO \rightarrow HCMO	3.99
		308	0.6099	B3MO \rightarrow HCMO	4.02
		282	0.0985	B3MO(-1) \rightarrow HCMO(+1)	4.40
<i>орто-</i> дизамещенный	B97D	400	0.0531	B3MO \rightarrow HCMO	3.10
		331	0.1955	B3MO(-4) \rightarrow HCMO	3.75
		322	0.2545	B3MO(-5) \rightarrow HCMO	3.85
		314	0.1294	B3MO \rightarrow HCMO(+3)	3.95
	B3LYP	326	0.1864	B3MO \rightarrow HCMO	3.81
		305	0.1459	B3MO(-1) \rightarrow HCMO	4.06
		280	0.8604	B3MO \rightarrow HCMO(+1)	4.42

На рисунке 2 приведены модели ЭСП, полученные методом TD-DFT/B3LYP для трех изомеров диФОДБ.

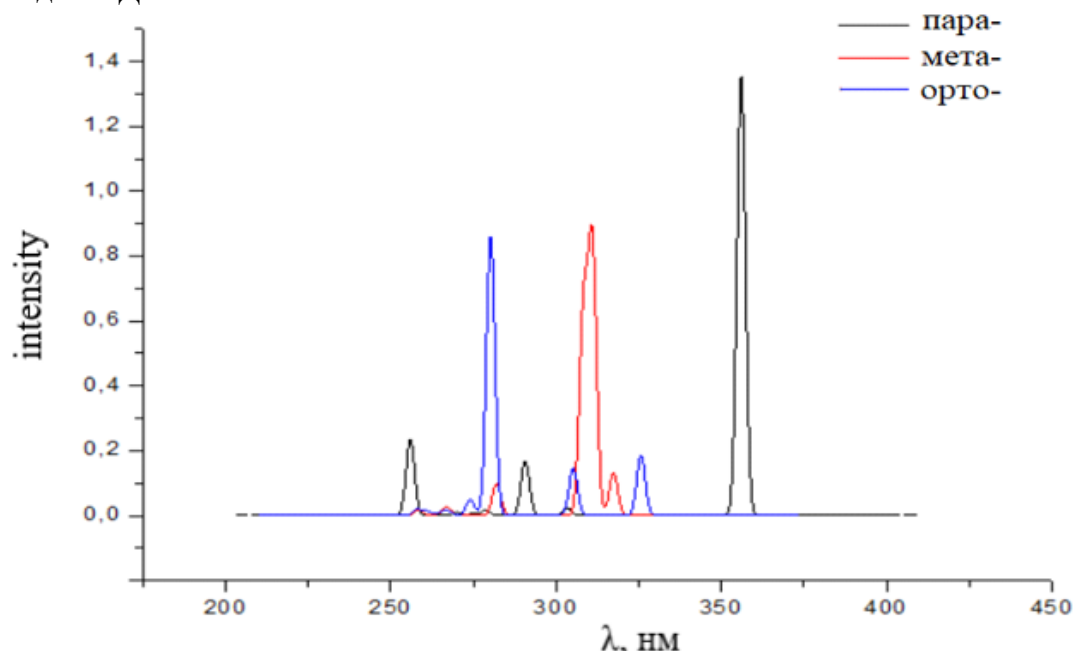


Рисунок 2. Электронные спектры поглощения (TD-DFT/B3LYP) *пара*-, *мета*- и *орто*-диФОДБ

Анализ спектров для ди-замещенных молекул показал, что полоса поглощения *пара*-замещенных смещена в длинноволновую область по сравнению с *орто*- и *мета*-изомерами.

Таблица 2. Рассчитанные и экспериментальные значения длин волн пиков с максимальной интенсивностью в ЭСП замещенных диФОДБ

Молекула ди-замещенных	Расчетные данные (TD-DFT/B97D)		Расчетные данные (TD-DFT/B3LYP)		Эксп. данные[4]
	λ , нм	Отнесение	λ , нм	Отнесение	λ , нм
Пара-	424	ВЗМО→НСМО	356	ВЗМО→НСМО	340
Мета-	355	ВЗМО→НСМО(+1)	311	ВЗМО→НСМО	290
Орто-	322	ВЗМО(-5)→НСМО	280	ВЗМО→НСМО(+1)	270

Из таблиц 1 и 2 следует, что рассчитанные ЭСП существенно зависят от функционала электронной плотности. Экспериментальные значения длин волн для пиков с максимальной интенсивностью лучше воспроизводятся при расчете спектров методом TD-DFT/B3LYP, чем при использовании метода TD-DFT/B97D.

Анализ рассчитанных и экспериментальных [4] спектров показал, что полоса поглощения *пара*-замещенного изомера смещена в длинноволновую область по сравнению с *орто*- и *мета*-изомерами (табл. 2). При сравнении с литературными данными [4], можно сделать вывод о том, что рассчитанные электронные спектры повторяют тенденцию экспериментальных спектров.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки (FZZM–2023–0009)

Список литературы

1. Hughes G., Bryce M.R. Electron-transporting materials for organic electroluminescent and electro phosphorescent devices. J. Mater. Chem., 2005, 15 (1), 94–107.
2. Акопова О. Б., Ковалева М. И. Молекулярный дизайн и синтез звездобразных дискотических мезогенов гетероциклической природы // Жидк. крист. их практич. использ. 2014. Т. 14, № 2. С. 21–57.
3. Карауш Н.Н. Сравнительное исследование электронной структуры и спектров тетраоксоциркулена и октатиоциркулена // Оптика и спектроскопия. – 2014. – Т. 116. – №. 1. – С. 37-49.
4. Ch.Yang, Ch.Hsu, P.Chou.Excited State Luminescence of Multi-(5-phenyl-1,3,4-oxadiazole-2-yl) benzenes in an Electron-Donating Matrix: Exciplex or Electroplex?//J. Phys. Chem. B, 2010, 114, 756–768.

**ВКЛАД КОНФОРМЕРОВ В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА
НА ПРИМЕРЕ ПРОТЕИНОГЕННЫХ АМИНОКИСЛОТ**

Коробов М.А., Дунаев А.М., Моталов В.Б.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново
misha.korobov02@mail.ru

При обработке данных термохимических исследований с использованием методик второго и третьего закона термодинамики необходимы сведения о термодинамических функциях (ТДФ) участников изучаемых равновесий. Для веществ в конденсированном состоянии ТДФ можно получить интегрированием экспериментально измеренных температурных зависимостей теплоёмкости. Для молекул в состоянии идеального газа подобная задача решается исключительно в рамках подходов статистической термодинамики. Суть используемого в данной работе метода заключается в нахождении суммы по состояниям для различных вкладов в ТДФ молекулы: поступательного, вращательного, колебательного, электронного и конформационного. Порядок расчета первых четырех вкладов подробно описан в [1]. Влияние конформеров следует рассмотреть отдельно.

Для газообразных органических молекул с 5-6 атомами углерода и различными функциональными группами число возможных конформеров может достигать нескольких десятков или даже нескольких сотен, а расчеты молекулярных параметров для всех из них занимают заметное время и требуют существенных вычислительных мощностей. Целью данной работы явилось теоретическое исследование вклада конформеров в ТДФ молекул. В качестве модельного класса были выбраны протеиногенные аминокислоты – органические полифункциональные соединения.

Сначала был найден теоретический конформационный состав пара аминокислот в интервале температур 298.15-500 К. Мольные доли конформеров χ_i рассчитывались по уравнению:

$$\chi_i = \frac{e^{-\frac{\Delta G_i}{RT}}}{\sum_j e^{-\frac{\Delta G_j}{RT}}},$$

где $\Delta G_i = G_i - G_{\text{lowest}}$ – разность энергий Гиббса для i -го конформера и конформера с наименьшей энергией. Затем величины χ_i использовались для нахождения парциальных вкладов отдельных конформеров в полные ТДФ исследуемой молекулы согласно следующим выражениям:

$$\begin{aligned} H &= \sum_i H_i \cdot \chi_i, \\ S &= S^{\text{conf}} + \sum_i S_i \cdot \chi_i, \\ S^{\text{conf}} &= -R \sum_i \chi_i \cdot \ln(\chi_i), \\ G &= H - T \cdot S. \end{aligned}$$

Таким образом, для того, чтобы корректно определить ТДФ вещества в состоянии идеального газа необходимо провести конформационный анализ и определить ТДФ всех найденных конформеров.

Структуры исходных конформеров аминокислот были взяты из работы [2]. В дальнейшем эти структуры были оптимизированы в рамках теории функционала электронной плотности с использованием гибридного функционала B3LYP [3]. Расчеты проводились в среде Gaussian03 с применением корреляционно-согласованных валентно-трехэкспонентных базисов Даннинга [4]. В результате для каждого отдельного конформера получены молекулярные параметры (межъядерные расстояния, частоты колебаний и др.). Вычисление ТДФ производилось как для наиболее оптимального конформера (с минимальной энергией), так и для всего конформационного ансамбля в приближении жесткий ротатор -гармонический осциллятор с использованием программы StatThermo [5]. Частоты колебаний были масштабированы со-

гласно рекомендациям NIST. ТДФ рассчитывались при температуре 400 К, отвечающей диапазону сублимации аминокислот, после чего были найдены разности Δ между функциями всего ансамбля и функциями наиболее оптимального конформера.

Результаты расчетов представлены в Табл. 1. Анализ полученных данных позволил сделать следующие выводы. Во-первых, разница в высокотемпературных составляющих энтальпии, рассчитанных с учетом и без учета всех конформеров, пренебрежимо мала. Это значит, что в случае применения методики второго закона термодинамики нет необходимости в проведении расчетов для всего конформационного ансамбля. Во-вторых, функции приведенной энергии Гиббса существенно выше с учетом конформационного влияния и требует его учета при использовании методики третьего закона термодинамики.

Таблица 1. ТДФ исследуемых соединений при $T = 400$ К.

Аминокислота	N^1	$H^\circ(T) - H^\circ(0)$, кДж·моль $^{-1}$			$\Phi^\circ(T)$, Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$		
		Opt 2	All 3	Δ	Opt	All	Δ
Cysteine	60	38,23	39,50	1,26	411,38	447,54	33,00
Glutamine	123	51,44	52,74	1,29	498,16	535,14	33,74
Phenilalanine	25	53,35	54,44	1,10	500,90	533,84	30,20
Serine	57	36,42	37,02	0,60	397,76	422,91	23,66
Valine	21	44,88	45,96	1,07	441,69	469,73	25,36
Methionine	28	53,01	53,17	0,16	510,81	537,37	26,17
Asparagine	35	46,13	46,48	0,35	461,01	483,54	21,66
Threonine	46	43,03	43,44	0,41	434,71	455,58	19,83
Alanine	15	33,96	33,63	-0,32	381,49	394,35	13,67
Glutamate	192	49,17	50,93	1,76	361,74	405,18	43,45
Glycine	7	27,75	27,56	-0,19	276,00	284,62	8,62
Histidine δ	57	48,60	49,41	0,81	350,78	377,38	26,60
Histidine ϵ	47	48,81	49,34	0,53	354,90	376,84	21,93
Среднее				0,7\pm0,4			25\pm5
1 – число конформеров; 2 – ТДФ оптимального конформера; 3 – ТДФ конформационного ансамбля							

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания (Проект № FZZW-2023-0010).

Список литературы

1. Годнев И.И. Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным. М.: ГИТЛ, 1956.
2. Sci. Data. 2016, 3, 160009. doi:10.1038/sdata.2016.9
3. J. Phys. Chem. 1994, 98, 10089-10094. doi:10.1021/j100091a024
4. J. Chem. Phys. 1989, 90, 1007-1023. doi:10.1063/1.456153
5. ChemChemTech 2017, 60, 40-46. doi:10.6060/tcct.2017604.5490

АЛГОРИТМ АВТОМАТИЗАЦИИ В МОДЕЛИРОВАНИИ РЕАКЦИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ МЕТАДИНАМИКИ

Красностанов Я.С., Кузовлев М.Д., Бородин О.С.

Южно-Уральский Государственный Университет, Челябинск, Россия

KyaroslavS2003@gmail.com

Методы молекулярной динамики (МД) часто применяются для изучения реакционных смесей, поиска оптимальных условий для проведения реакций (растворитель, температура, давление, концентрация, время) [1, 2]. Для рациональных расчетов МД и ее анализа разработан алгоритм запуска МД, основанный на изменении параметров системы, таких как объем ячейки, давление, температура, плотность, кинетическая, потенциальная и полная энергия системы, процент симметрии энергетической карты, распределение коллективных переменных. Расчеты могут проводиться до определенного значения свойства или до сходимости значения, а алгоритмом расчета может быть как МД, так и метадинамика (МТД). Вид расчета МД (с постоянным или изменяющимся объемом, давлением, температурой), выполняемого в GROMACS, определялся из входного файла, содержащего параметры расчета.

Также при построении энергетических карт МТД, представляющих собой проекции свободной энергии системы в координатах коллективных переменных, автоматизирован поиск области минимумов энергии. Установлено, что для автоматизации построения и обработки энергетических карт молекулярного моделирования границы минимумов энергии следует определять как 1/3 по шкале энергии от нижней границы энергии (рисунок 2а). Тогда общая относительная площадь минимумов находится в диапазоне от 10 до 15%.

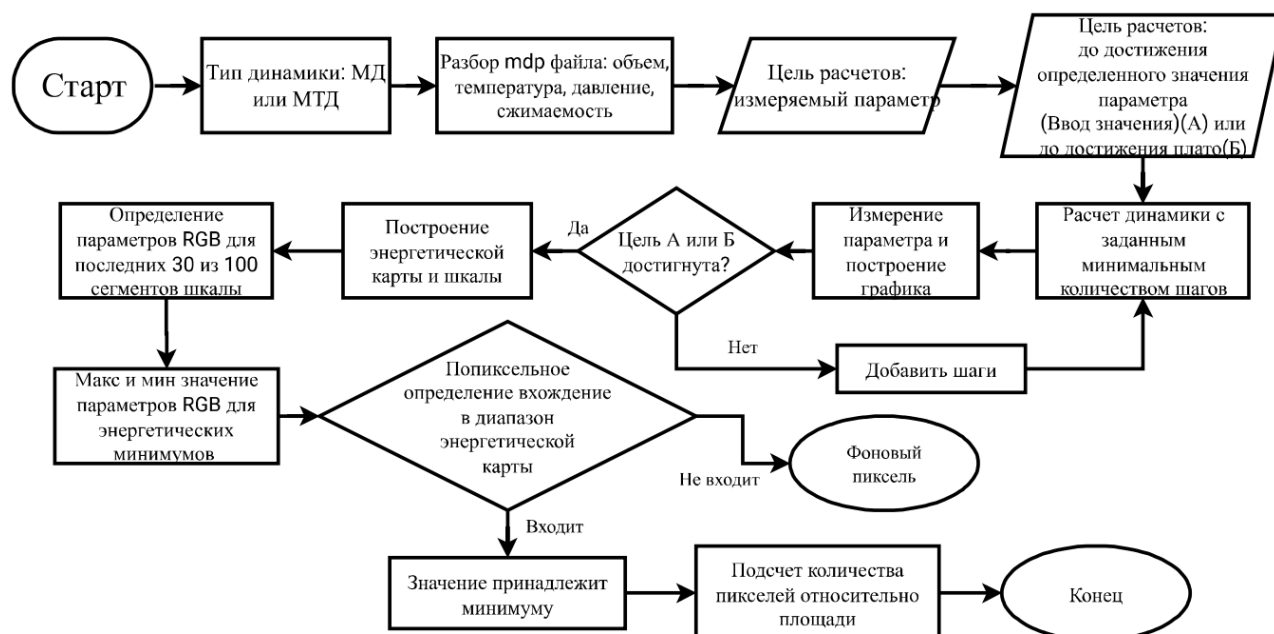


Рисунок 1. Объединенный алгоритм проведения МД-расчетов и построения энергетической карты

Реализован альтернативный способ анализа энергетических карт с выделением координат минимумов энергии с использованием нейронной сети Keras [<https://keras.io/>]. Для этого создан обучающий набор данных Roboflow (рисунок 2б).

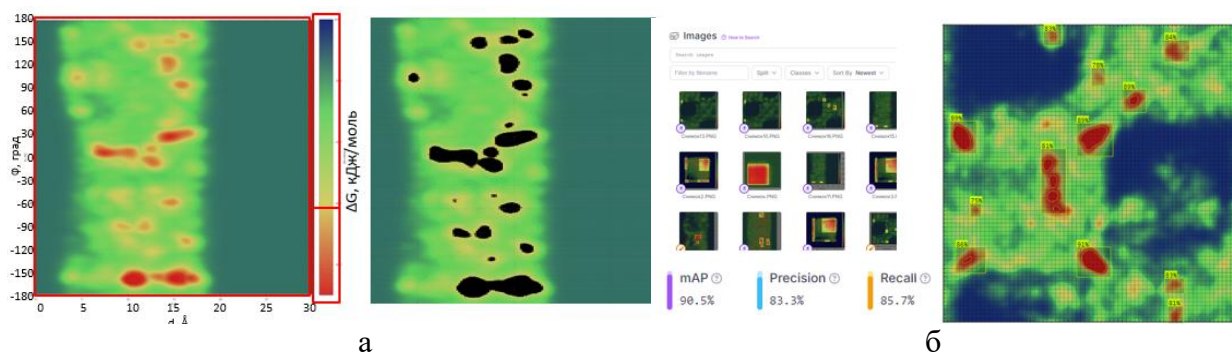


Рисунок 2. Детектирование энергетических минимумов на картах с использованием а) RGB критерия; б) проекта машинного зрения

Разработанные принципы автоматизации расчетов и их сценарии были применены при изучении одной из стадий реакции Биджинелли с участием хирального индуктора 4-гидроксипролина, который позволит повысить выход *R*-энантиомера, по сравнению с *S*-энантиомером [3]. В исследуемой системе его аддукт с ацетоуксусным эфиром и бензальдегидом сближается с мочевиной на предреакционной стадии (рисунок 3а). В качестве критерия достаточности траектории МТД использовалась сходимость распределения коллективных переменных в координатной плоскости. Относительная площадь областей на картах, отвечающих минимумам энергии, составила 14%, что позволило выделить границы областей минимумов и кластеризовать в них структуры предреакционных состояний (рисунок 3б).

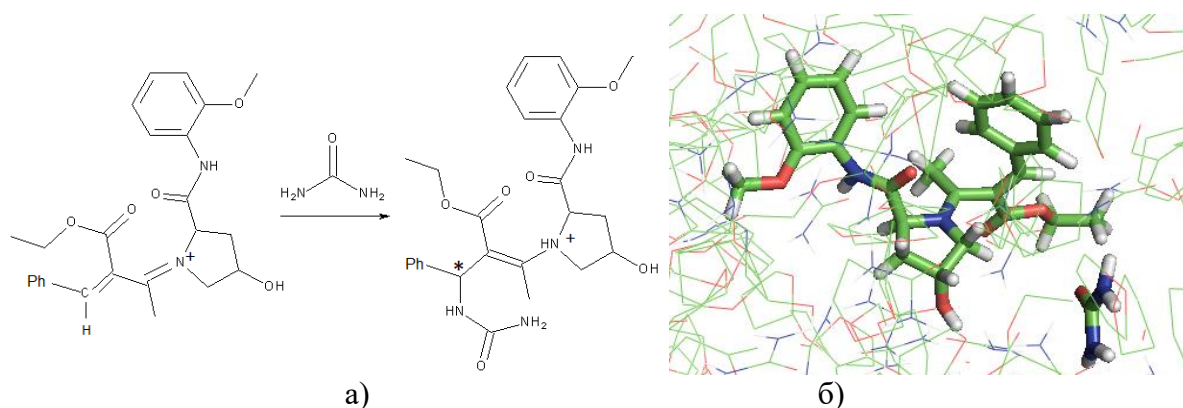


Рисунок 3. а) Схема реакции аддукта хирального индуктора 4-гидроксипролина с ацетоуксусным эфиром и бензальдегидом при взаимодействии с мочевиной; б) состояние в минимуме энергии по данным метадинамики

Работа выполнена в рамках государственного задания FENU 2024-0003.

Список литературы

1. Агафонов А. Н. и др. Метод классической молекулярной динамики в моделировании физико-химических процессов // Самара: Издательство Самарского университета. – 2017. — 67 с. ил.; 20. — ISBN 978-5-7883-1181-4.
2. Холмуродов Х. Т. и др. Методы молекулярной динамики для моделирования физических и биологических процессов // Физика элементарных частиц и атомного ядра. – 2003. – Т. 34. – №. 2. – С. 474-515.
3. Borodina, O.S. Effect of 4-Hydroxy-L-Proline-Containing Podands on the Stereoselectivity of Biginelli Reaction According to Molecular Dynamics / O. Borodina, I. Ovchinnikova, O. Fedorova, G. Makarov, E. Bartashevich // Computational and Theoretical Chemistry. – 2022. – V. 1217. – P. 113885.

IN SILICO ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДНЫХ ВАЛЬПРОЕВОЙ КИСЛОТЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫХ ПРОТИВОСУДОРОЖНЫХ ПРЕПАРАТОВ.

Кузнецова Н.В., Золотоверхая Е.А., Беспалов А.Я., Кубарская Л.Г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Научно-клинический центр токсикологии им. академика С. Н. Голикова федерального медико-биологического агентства»,
Санкт-Петербург, Россия
taran009@yandex.ru

Судорожный синдром – это неотложное состояние в неврологической практике, которое относится к состояниям потенциально угрожающим жизни.

С целью создания препаратов обладающих противосудорожной активностью в центре токсикологии им. Голикова ФМБА России проводятся разработки производных вальпроевой кислоты. В рамках исследования было выбрано 8 новых оригинальных производных вальпроевой кислоты (их структура и формулы закодированы под номерами, поскольку имеют патентной защиты) и соединение аминоэфира вальпроевой кислоты с третичной аминогруппой [Патент 2714135]. Прогноз наличия противосудорожной и нейромодуляторной активности был произведен с помощью программы PASS (Prediction of Activity Spectra for Substances) web-сервиса Way2Drug. Оценка вероятности взаимодействия соединений с белками-мишенями человека выполнена с использованием сервиса Pass Targets. Расчет аффинности к предполагаемым мишеням-рецепторам проведен методом молекулярного докинга с помощью программы AutoDock Vina.

Получены следующие результаты:

Анализ биологической активности веществ № 5, 7, 10 и 21 показал, что они могут обладать противосудорожными свойствами. Образец № 12 оказался наиболее предпочтительным для терапии дискинезий и когнитивных расстройств. В терапии фобических расстройств возможно применение веществ № 5, 7, 10, кроме того эти вещества и вещество № 3 обладают анксиолитическим эффектом. Для препарата № 21 был выявлен вероятный противоэпилептический эффект. Для веществ № 3 и 14 показана способность облегчать тремор при болезни Паркинсона. Ряд веществ, вероятно, стимулируют высвобождение серотонина, тогда как вещество № 14 наоборот, может стимулировать обратный захват серотонина. Таким образом, все синтезированные производные вальпроевой кислоты, кроме вещества № 4, по результатам анализа с применением программного обеспечения, могут обладать центральным действием.

Прогнозирование прямых взаимодействий исследуемых соединений с белками-мишенями человека с использованием сервиса Pass Targets показало, что из ряда синтезированных производных вальпроевой кислоты сродством к мускариновым рецепторам обладают вещества № 3, 4, 12 и 14. Никотиновый ацетилхолиновый рецептор является мишенью для вещества № 14. При исследовании биологических эффектов можно предположить, что препарат № 14 является агонистом никотиновых ацетилхолиновых $\alpha 4\beta 4$ рецепторов.

Для молекулярного докинга в качестве наиболее вероятных мишеней синтезированных веществ выбраны мускариновые рецепторы M1, M4 и M5, а так же альфа 7 субъединица н-ацетилхолинового рецептора. Выявлено что соединение № 21 обладает высоким сродством к M5 мускариновому рецептору и альфа 7 субъединице н-ацетил-холинового рецептора. А также у веществ № 12, 14 и 21 был обнаружен высокий аффинитет к рецептору ГАМК-А.

Наиболее перспективными веществами, синтезированными в центре токсикологии им. Голикова ФМБА России для дальнейшего исследования потенциальной противосудорожной и нейромодуляторной активности предлагаются производные вальпроевой кислоты под номерами 12, 14 и 21.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОНФОРМЕРОВ ПРОИЗВОДНОГО ПОРФИРИНА А₃В-ТИПА И ИХ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ

Кулев В.А., Гиричева Н.И., Смирнова А.И., Усольцева Н.В.

Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

n.i.giricheva@mail.ru

При обсуждении физико-химических свойств производных порфирина часто предполагают, что их макрогетероцикл (МГЦ) имеет плоское строение, такое же, как в незамещенном порфине. Однако в тетрафенилпорфирине (H₂TPP) и тетрафенилпорфиринатах металлов (МТРР) за счет возможной разной ориентации фенильных заместителей (Ph-) относительно остова и друг друга возникают конформеры, в которых МГЦ приобретает значительно неплоские деформации типа “saddle”, “ruffling” или “wave” [1]. Существование подобных конформеров подтверждается данными рентгеноструктурного анализа [2,3]. Так, МГЦ молекул ZnTPP в разных кристаллах имеет либо плоское строение, либо неплоское искажение типа “wave”, а МГЦ молекул в кристаллах PtTPP – “saddle” и “ruffling”. Для молекул в кристаллическом H₂TPP характерно искажение типа “wave”. Наблюдаемые искажения МГЦ соответствуют деформациям, которые предсказываются квантово-химическими (КХ) расчетами для разных конформеров молекул МТРР и H₂TPP. Конформеры молекулы имеют близкие значения большинства геометрических параметров и близкую электронную энергию. При этом энергии барьеров конформационных переходов (V) невелики (для H₂TPP V < 1.3 ккал/моль), поэтому в газовой фазе при тепловой энергии RT > V присутствует смесь конформеров, несмотря на определенную структуру молекул в кристалле [1]. В жидкокристаллическом состоянии с повышением температуры также возможны конформационные переходы, которые могут влиять на структуру мезофазы.

При дальнейшей модификации мезо-заместителей -Ph, например, добавлением алкилокси-радикалов (-Ph-OC_nH_{2n+1}), возникают конформеры, связанные с изменением геометрии углеводородных цепей. Разница в энергиях конформеров и энергиях барьеров их конформационных переходов (V > 3 ккал/моль) значительно превышает таковые для неплоской деформации МГЦ.

В данной работе рассмотрены конформеры смешанно-замещенного порфирина А₃В-типа с мезо-заместителями: А = -Ph-OC_nH_{2n+1} и В = -Ph-OH (рис. 1). Симметрия молекул этого соединения ниже, чем у H₂TPP и МТРР. Поэтому возникает вопрос о влиянии асимметрии молекулы **Р-ОН** на формы деформации МГЦ.

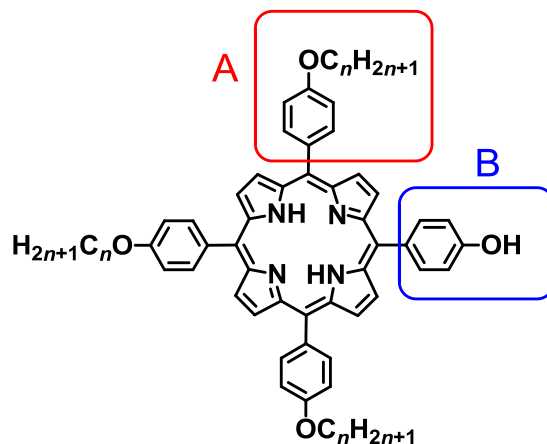


Рисунок 1. Структурная формула 5-(4-гидроксифенил)-10,15,20-трис(4-алкилоксифенил)порфирина (**Р-ОН**)

Для этого методом DFT/B3LYP/6-311G** выполнена геометрическая оптимизация структур **P-OH** с разным поворотом мезо-заместителей (ϕ -торсионный угол) относительно остова. В таблице 1 приведены некоторые характеристики четырех конформеров молекулы **P-OH**, где заместитель А представляет -Ph-OC₄H₉. Ранее нами было отмечено, что дальнейшее удлинение заместителя -OC_nH_{2n+1} не влияет на параметры остова молекул А₃В-типа [4] и конформационные свойства МГЦ.

Таблица 1. Рассчитанные характеристики конформеров молекулы **P-OH**

Конформеры P-OH , $n = 4$	1	2	3	4
Знаки 4-х углов ϕ	----	- + - -	+ - - -	- + - +
Форма искажения МГЦ	ruffling	wave	saddle	saddle
ΔE , ккал/моль	1.67	1.1	0.46	0
μ , D	2.95	2.83	2.64	2.88
$\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$, эВ	1.80	1.79	1.77	1.75
E_{HOMO} , эВ	-4.40	-4.38	-4.34	-4.33
E_{LUMO} , эВ	-2.60	-2.59	-2.58	-2.58
$\tau(\text{N-C}_\alpha \dots \text{C}_\alpha\text{-N})$	0.3 - 0.8	2.6 – 3.9	9.0 - 9.7	9.9 - 11.2
$\phi(\text{C}_\alpha\text{-C}_m\text{-C-C})$	61 - 63	60 – 63	57 - 58	55 - 58

ΔE – относительная энергия конформеров, μ – дипольный момент, ϕ – торсионные углы соответствуют повороту плоскостей фенильных фрагментов относительно МГЦ, τ – углы характеризуют неплоское искажение МГЦ

На рис. 2 показано строение двух конформеров (**1** и **4**) молекулы **P-OH**, которые имеют наибольшие отличия.

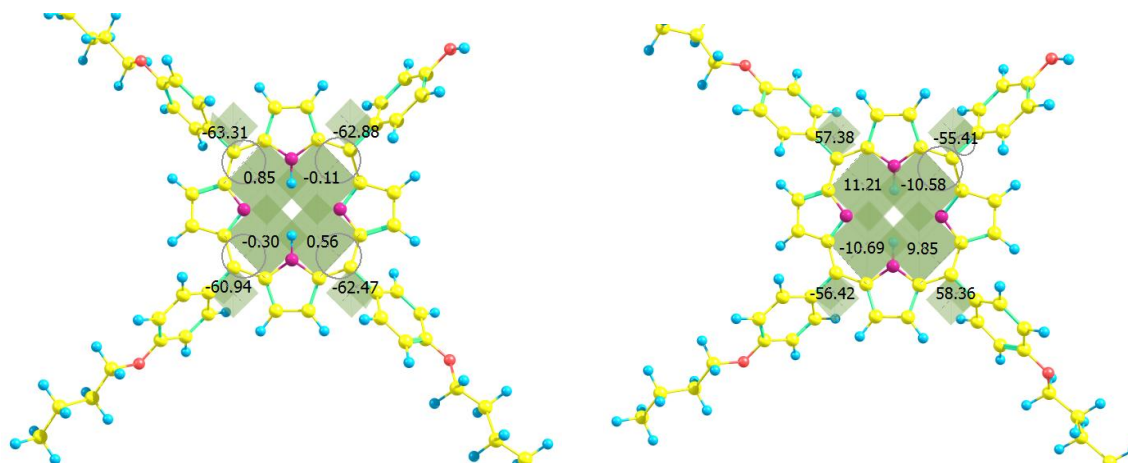
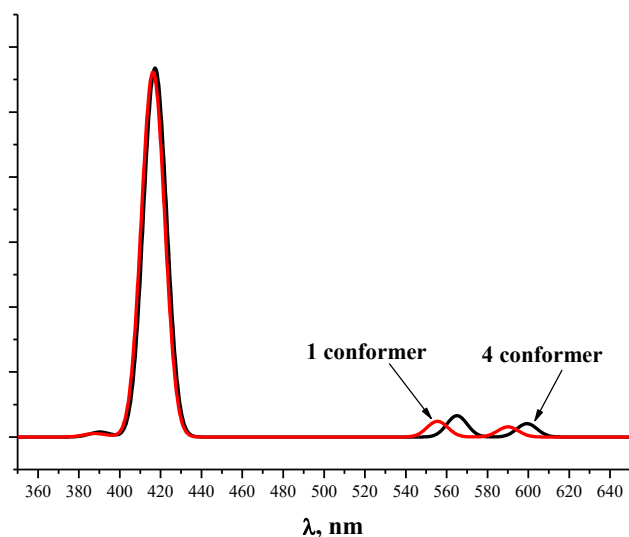


Рисунок 2. Геометрическое строение конформеров **1** и **4** молекулы **P-OH**. Отмечены торсионные углы $\phi(\text{C}_\alpha\text{-C}_m\text{-C-C})$ и $\tau(\text{N-C}_\alpha \dots \text{C}_\alpha\text{-N})$

Хотя молекулы типа А₃В не обладают симметрией, в отличие от молекул Н₂ТРР или МТРР, однако формы искажения МГЦ “saddle”, “ruffling” или “wave” в конформерах сохраняются. Все конформеры имеют дипольный момент μ , вектор которого направлен к заместителю В. Конформер **1** обладает почти плоской структурой МГЦ, а конформер **4**, со значительно неплоской деформацией МГЦ, является энергетически более устойчивым по сравнению с остальными конформерами.

Регистрация электронных спектров поглощения (ЭСП) является одним из наиболее распространенных способов изучения структуры порфина и его производных. Поэтому представляет интерес сравнение теоретических ЭСП для разных конформеров и выяснения возможности судить о конформационном поведении молекулы по ЭСП.

Отметим, что ЭСП в диапазоне 300-800 нм связаны с переходами между МО, относящимся к МГЦ и/или фенильным фрагментам, и не затрагивают углеводородные заместители. Нами выполнено моделирование ЭСП конформеров молекулы **Р-ОН** методом TD-DFT/ B3LYP/6-311G** с учетом сольватации в среде хлороформа с помощью алгоритма PCM.



Рисисунок 3. Рассчитанные ЭСП конформеров **1** и **4** молекулы **Р-ОН**

Для конформеров **1** и **4** ЭСП представлены на рис. 3. Рассчитанные спектры поглощения (TD-DFT) включали восемь самых низких синглет-синглетных возбуждений основного электронного состояния молекул. Положение полосы Core (421 нм) в экспериментальном спектре хорошо воспроизводится расчетами для обоих конформеров. Для конформеров заметно различие в положении Q-полос. Для неплоского конформера **4** они смещены в область больших длин волн на ~10 нм. Это связано с меньшей величи-

ной $\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$ в конформере **4** (Табл. 1) и большой неплоскостностью МГЦ, которая, в свою очередь, вызвана большим отклонением торсионных углов φ от 90° .

Таким образом, показано, что в смешанно-замещенных порфиринах АЗВ-типа, также как в симметричных молекулах Н₂ТРР и МТРР, могут существовать конформеры с разной ориентацией фенильных фрагментов относительно МГЦ и друг друга. Наиболее энергетически выгодным является “saddle” конформер с большей неплоскостностью МГЦ. ЭСП конформеров отличаются в диапазоне Q-полос и могут свидетельствовать о конформационных превращениях в мезо-замещенных порфиринах.

Работа выполнена при поддержке гранта Минобрнауки РФ (№ FZZM–2023–0009).

Список литературы

1. Kurochkin I.Yu., Giricheva N.I., Krasnov A.V., Kiselev A.N., Girichev G.V. Molecular Structure and Probing the Conformational Space of 5,10,15,20 - Tetraphenyl-21H,23H-Porphyrin by means of Gas-Phase Electron Diffraction and Quantum Chemistry - Reference Point for Tetraphenylporphyrin Metal Complexes / Макрогетероциклы, **2023**, 16(4), 249-260.
2. Silvers, S. J., Tulinsky, A. The crystal and molecular structure of triclinic tetraphenylporphyrin. / J. Am. Chem. Soc. **1967**, 89, 3331–3337.
3. Fleischer, E. B.; Miller, C. K.; Webb, L. E. Crystal and Molecular Structures of Some Metal Tetraphenylporphines. / J. Am. Chem. Soc. **1964**, 86(12), 2342–2347.
4. Смирнова А.И., Солдатова К.М., Ежов А.В., Брагина Н.А., Гиричева Н.И., Усольцева Н.В. Экспериментальные и теоретические электронные спектры поглощения производных порфина АЗВ-типа / Жидк. крист. и их практич. использ., **2019**, 19(4), 25–37.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ ВОЗБУЖДЁННЫХ СОСТОЯНИЙ АНИОНОВ БИОЛОГИЧЕСКИХ ХРОМОФОРОВ

Кулиев Р.Г., Белецан О.Б, Боченкова А.В.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва
kulievr71@mail.ru

Открытие зеленого флуоресцентного белка (GFP) произвело революцию в области клеточной биологии, позволив исследователям помечать определенные биомолекулы внутри клетки с помощью генетически кодируемых флуоресцентных маркеров. Флуоресцентные белки демонстрируют необычное разнообразие с точки зрения возможных путей релаксации возбужденного состояния при поглощении света в видимом и ближнем ультрафиолетовом диапазоне. Процессы, активируемые светом в видимом диапазоне, играют важную роль в фотохимических циклах различных биосистем. Однако остается нерешенным вопрос о степени влияния специфичных свойств молекул хромофора на управление фотооткликом всего белка. Спектральные и фотофизические свойства заряженных хромофоров экспериментально изучают с помощью фотоэлектронной спектроскопии молекулярных анионов в газовой фазе. В фотоэлектронных спектрах анионного хромофора GFP канал электронной эмиссии из резонансных состояний подавлен другими каналами. Именно поэтому выяснение конкурирующих механизмов релаксации в газовой фазе на основе теоретических подходов имеет ключевое значение для понимания фотоактивируемых биохимических процессов в целом. Целью данной работы является изучение механизмов внутренней конверсии высоколежащих электронно-возбужденных резонансов формы и Фешбаха анионного хромофора GFP.

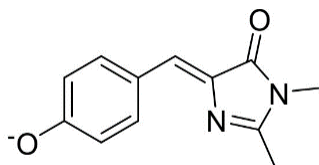


Рисунок 1. Депротонированный хромофор зеленого флуоресцентного белка.

В данной работе построено сечение поверхности потенциальной энергии (ППЭ) первых пяти электронных состояний, которые включают резонансы формы и Фешбаха, вдоль координаты вращения по одинарной и двойной связи. Найден каскад конических пересечений между возбужденными электронными состояниями и переходные состояния на пути к ним с использованием инвариантной многоконфигурационной квазивыврожденной теории возмущения второго порядка XMCQDPT2/SA(5)-CASSCF(14,13)/(aug)-cc-pVDZ. Показано, что резонанс формы обладает большей силой осциллятора по сравнению с резонансом Фешбаха, однако быстрый канал отрыва электрона из резонанса формы подавлен, что объясняется взаимодействием двух резонансов и перекачкой интенсивности на резонанс Фешбаха через коническое пересечение. Известно, что эмиссия электронов из последнего происходит гораздо медленнее, чем из резонанса формы, поэтому основным каналом релаксации из резонанса Фешбаха является внутренняя конверсия через каскад конических пересечений, а не электронная эмиссия. Установлено, что для достижения конических пересечений задействованы координаты реакции, связанные со скручиванием виниловых связей, а также с пирамидализацией атома углерода аллильного мостика.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №24-73-00086) с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова, а также вычислительного кластера лаборатории квантовой фотодинамики, закупленного по программе развития МГУ имени М.В. Ломоносова.

ГАЗОФАЗНАЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ДИМЕТИЛФОСФИНО(ПЕРФТОР-)ФЕНИЛЕНОВОГО И ДИФЕНИЛФОСФИНО(3,3,4,4,5,5-ГЕКСАФТОР-)ЦИКЛОПЕНТЕНИЛОВОГО КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА(I)

Курочкин И.Ю., Гиричев Е.Г., Гиричев Г.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново
ivan.kurochkin.95@bk.ru

Химические соединения на основе золота бурно обсуждаются в научном сообществе, в связи с их перспективностью в различных областях: от катализа и медицины до материаловедения. При этом особый интерес представляют биядерные комплексы золота, которые примечательны проявлением в них эффекта «ауофильности» - склонности двух атомов золота внутри комплекса к агрегации посредством образования слабых металлофильных взаимодействий, и, которые на данный момент являются малоизученными. Данная работа направлена на получение экспериментальной информации о геометрическом строении двух свободных от межмолекулярных взаимодействий молекул такого типа методом синхронной газовой электронографии (ЭГ) и масс-спектрометрии (МС): диметилфосфино(перфтор-)фениленового (**Au1**) и дифенилфосфино(3,3,4,4,5,5-гексафтор-)циклопентенилового (**Au2**) комплексов золота(I) (см. Рис 1).

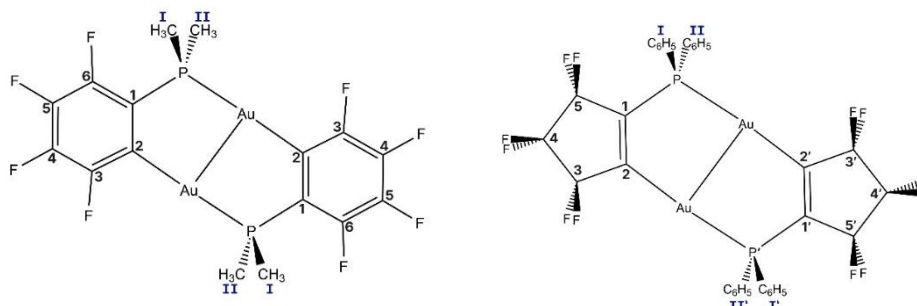


Рисунок 1. Схема исследуемых соединений с нумерацией атомов: слева – **Au1**, справа – **Au2**

Присутствие примесей в рассеивающем объеме во время электронографического эксперимента принципиально влияет на достоверность результатов структурного анализа. В связи с этим во время ЭГ/МС эксперимента проводился непрерывный мониторинг масс-спектров паров, поступающих из рассеивающего объема электронографа (Рис. 2).

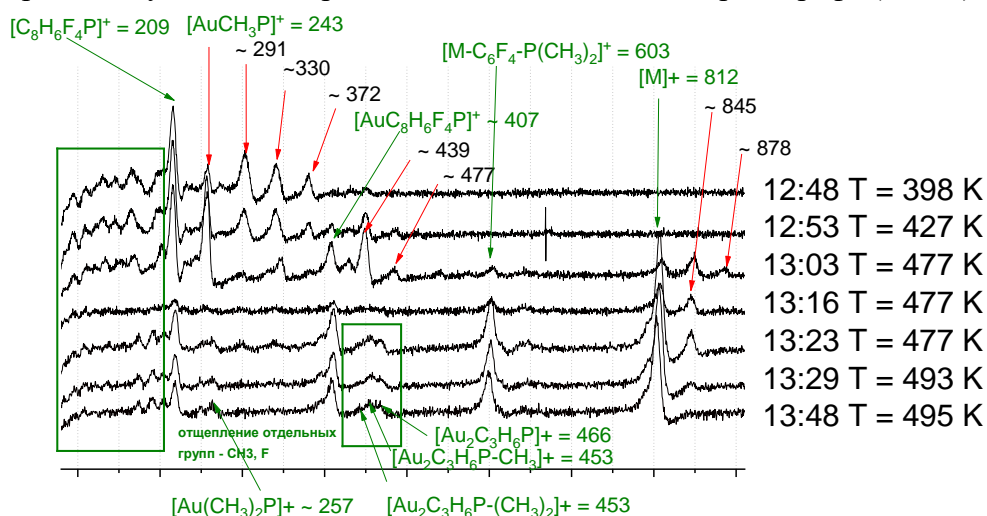


Рисунок 2. Масс-спектры **Au2** зарегистрированные в ходе ЭГ\МС эксперимента (указано время hh:mm и температура при которых зарегистрирован каждый из масс-спектров)

В случае соединения **Au2** следы летучих примесей наблюдались лишь на начальной стадии прогрева препарата. Иная картина, которую удалось интерпретировать непосредственно в ходе эксперимента и направить его в нужное русло, наблюдалась для соединения **Au1**. Полная интенсивность рассеяния электронов, достаточная для регистрации дифракционной картины, была достигнута при 398 К и сохранялась при повышении температуры диффузионной ячейки вплоть до 427 К. Однако по мере увеличения температуры в рассеивающем объеме появлялись, сменяя друг друга, несколько молекулярных форм – сначала с массовыми числами 407-439 Да, затем 477 Да; с 477 К к масс-спектру примесей добавился пик соединения **Au2** в сопровождении заметного количества молекулярных форм с массами ~845 и ~878 Да, которые через какое-то время испарились при той же температуре, и далее в паре присутствовала только целевая молекулярная форма **Au1**.

Оба рассматриваемых комплекса выделяются наличием замкнутого контура -P-C-C-Au-P-C-C-Au- в геометрической структуре. В **Au1** данный контур сконденсирован с двумя перфторированными кольцами бензола, а к атомам фосфора присоединены две метильные группы. В случае **Au2** наличествуют два перфторированных кольца циклопентена, сконденсированных с контуром -P-C-C-Au-P-C-C-Au-, а к атомам фосфора присоединено по два бензольных кольца.

На предварительном этапе работы был выполнен поиск возможных конформеров данных соединений. Перечень возможных конформеров сгенерирован с помощью программы CREST полуэмпирическим методом GFN2-хТВ. В дальнейшем полученные геометрии были оптимизированы на уровне PBE0-D3/cc-pVTZ(H, C, F, P); def2-QZVPP(Au) с включением псевдопотенциала ECP60MWB для описания остовных электронных оболочек Au. Оптимизация геометрии и расчет частот колебаний осуществлялась в программе Gaussian09.

Вышеописанные расчеты показали возможность существования одного варианта структуры комплекса **Au1** и семи вариантов конформеров **Au2** (Рис. 3 – I-III). При этом в случае **Au2** перечень возможных структур конформеров зависит от учета/неучета дисперсионных поправок при расчете. Так, без их учета оказывается возможно реализация лишь четырех структур Рис. 3 – I, II. Также оказалось, что выбор функционала для расчета также может влиять на число типов определяемых конформеров. Так при расчете с использованием B3LYP-D3 дополнительно появляется структура типа IV – Рис. 3.

На Рис. 3 видны сильные геометрические различия между разными формами конформеров **Au2**, прежде всего касающиеся искажений -P-C-C-Au-P-C-C-Au- фрагмента. Также заметно, что в случаях III-IV квантово-химические (КХ) расчеты предсказывают наличие π -стекинга между объемными фенильными группами. Несмотря на большую разницу в геометрии, энергетические различия между большинством данных конформеров невелики - < 5 кДж/моль. При этом тепловая энергия в ГЭ эксперименте в случае **Au2** составляет $RT_{ГЭ} = 4.3$ кДж/моль ($T=511$ К), что указывает на необходимость учета, по крайней мере, нескольких форм из этих конформеров в газовой фазе при расшифровке дифракционных картин.

Таблица 1. Некоторые геометрические параметры **Au1** и **Au2**. КХ - PBE0-D3/cc-pVTZ(H, C, F, P); def2-QZVPP(Au). R_f – фактор рассогласования между модельными и экспериментальными данными.

	ГЭ	КХ	ГЭ	КХ	ГЭ	КХ	ГЭ	КХ
	Au1		Au2(#1)		Au2(#3)		Au2(#5)	
R_f , %	3.90		4.62		4.70		5.42	
Au-Au, Å	2.841(7)	2.879	2.938(8)	2.962	2.959(8)	2.958	2.905(8)	2.991
Au-P, Å	2.293(6)	2.295	2.314(5)	2.315	2.310(5)	2.314	2.335(5)	2.318
Au-C, Å	2.063(5)	2.067	2.039(5)	2.040	2.036(5)	2.040	2.055(5)	2.038
P-Au-Au-P°, °	180.0	180.0	166.8(15)	169.5	180.0	180.0	149.3(9)	148.7

В Табл. 1 приведены некоторые геометрические параметры обоих комплексов золота по данным ГЭ и КХ. Данные для **Au2** приведены в нескольких вариантах: в предположении существования в паре единственного конформера, #1, #3 или #5 – т.е. по одному конформеру из каждой группы I-III (Рис.3).

Большая часть геометрических параметров комплекса **Au1** хорошо согласуется с предсказанными КХ расчетами: в частности, для расстояний Au-P, Au-C. Однако ГЭ расстояние Au-Au оказывается значительно короче теоретического (на ~ 0.04 Å). На примере **Au1** дополнительно тестировались иные варианты DFT функционалов: B97D, B98, mPW1PW91, VSXC, TPSSH, X3LYP, B2PLYPD, PBE0-D3, B3LYP-D3, PBE-D3, BMK-D3, BP86-D3, CAM-B3LYP-D3, LC-wPBE-D3, M05-D3, M06-D3, M06HF-D3. В совокупности, все варианты расчетов заметно завышают длину связи Au-Au, а также плохо согласуются друг с другом. Разброс в определении Au-Au между различными вариантами КХ может достигать 0.15 Å; для Au-P – 0.13 Å; для Au-C – 0.05 Å.

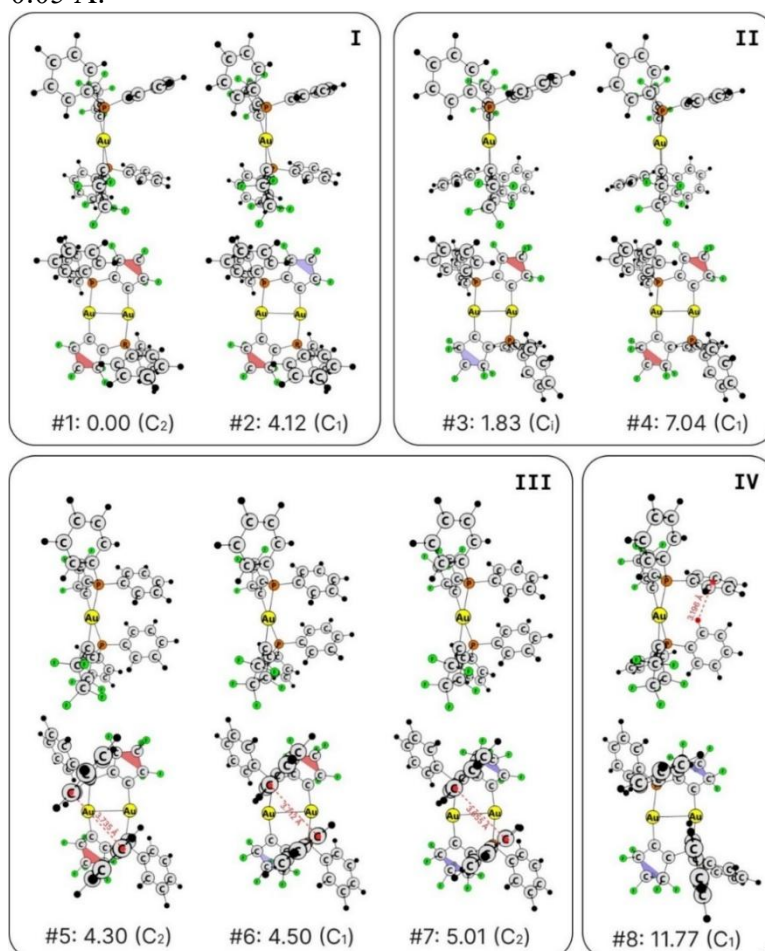


Рисунок 3. Возможные формы конформеров **Au2** по данным B3LYP-D3/сс-рVTZ(H,C,F,P);def2-QZVPP(Au)-ECP расчетов. I, II, III, IV – сортировка конформеров по типам ориентации фенильных колец: III с π -стекингом, IV с t-образным π -стекингом. Относительные энергии приведены в кДж/моль.

Схожий результат в отношении основных геометрических параметров наблюдается и в случае **Au2** – расстояние Au-Au заметно короче предсказываемого КХ методами. Для конформеров **Au2** #1, #2, #3, #4 R_f составляет менее 4.8%. R_f заметно возрастает при рассмотрении конформеров #5, #6, #7 до 5-6%, а использование их геометрий в качестве стартовых в МНК приводит к сильным изменениям параметров Au-P и Au-C при их варьировании. Попытки фиксации Au-Au, Au-P, Au-C на теоретических значениях приводит к резкому росту R_f

вплоть до 10%. Данные два обстоятельства указывают на ошибочность использования моделей структур #5, #6, #7, по крайней мере в качестве единственных.

Таблица 2. Некоторые геометрические параметры конформеров **Au2**, полученные в ходе варьирования сложного состава пара (X – процентное содержание *i*-конформера). Параметры в Табл. 2 приведены для варианта обработки с $R_f=4.27\%$

	Au2(#1)	Au2(#2)	Au2(#3)	Au2(#5)
X, %	30	10	30	30
Au-Au, Å	2.931(8)	2.931(8)	2.927(8)	2.959(8)
Au-P, Å	2.319(7)	2.320(7)	2.319(7)	2.323(7)
Au-C, Å	2.045(5)	2.044(5)	2.045(5)	2.043(5)
P-Au-Au-P', °	168.7(14)	164.3(14)	180.0	147.7(14)

Далее была предпринята попытка использовать мультиконформационную модель для **Au2**. Рассматривалась модель, предполагающая присутствие в газовой фазе конформеров #1, #2, #3 и #5 (Рис. 3), соответствующих наиболее энергетически выгодным структурам, согласно КХ ($E_{\text{отн.}}=4.3$ кДж/моль). Суммарно было рассмотрено 286 вариантов соотношений четырех конформеров, согласно формуле: $C_{10+N_{\text{conf}}-1}^{N_{\text{conf}}-1}$. При МНК-анализе в каждом из 286 расчетов фиксировались мольные доли конформеров, остальные геометрические параметры варьировались также, как и в вариантах обработки из Табл. 1 для отдельных конформеров. Рассмотрение мультиконформационной модели из четырех конформеров приводит к ощутимому снижению R_f вплоть до 4.27%. Геометрические параметры и содержание (в %) конформеров **Au2** соответствующие данному варианту приведены в Табл. 2.

Рассмотрение моделей, предполагающих наличие нескольких конформеров в паре, в подавляющем большинстве расчетов приводит к снижению величины R_f , относительно показанных в Табл. 1 (происходит в 255 рассмотренных случаях из 286). Однако из данных 255 расчетов, 189 вариантов дают R_f ниже порогового значения 4.5% (оценен по статистическому критерию Гамильтона с уровнем значимости 5% относительно минимального $R_f=4.27\%$ из Табл. 1). Среди данных 189 вариантов встречаются очень разные сочетания конформеров, что не позволяет однозначно определить конформационный состав **Au2** в газовой фазе. Тем не менее, медианное значение X по всем данным 189 вариантам расчетов для каждого из конформеров составляет ~20%. Геометрические структуры конформеров #1 и #2 довольно близки, поэтому имеет смысл рассматривать их долю в паре совместно. Медианное значение по 189 вариантам обработки ГЭ для #1+#2 составляет 50%.

Также стоит упомянуть, что на предварительном этапе работы тестировалась мультиконформационная модель, включающая лишь три конформера #1, #2, #3 (66 вариантов соотношений конформеров). Т.е. в данный перечень не входит структура типа с π -стекингом Рис. 3 – III. Сканирования состава конформеров по такой схеме дает минимальный $R_f=4.45\%$.

Итог: определены экспериментальные геометрические параметры двух комплексов золота (I) – **Au1** и **Au2**. Продемонстрировано, что различные КХ расчеты (DFT) показывают неоднозначный результат в отношении определения геометрии -P-C-C-Au-P-C-C-Au-, в особенности для расстояния Au-Au (чаще всего завышают). В случае Au2 показано, что в газовой фазе присутствует, по крайней мере, несколько сильно различающихся по геометрической структуре конформеров, в том числе не исключается возможность присутствия в газовой фазе формы **Au2**, в которой реализуется внутримолекулярный π -стекинг между объемными фенильными группами Рис. 3 - #5.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 20-13-00359

Препараты для исследования предоставлены проф. Н.Митцелем

ЭГ/МС эксперимент проводился на УНУ «ЭГ/МС» (рег. номер 501980) ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (<https://www.isuct.ru/departments/ckp/structure/ged-ms>)

ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА ГАЗОВОЙ ЭЛЕКТРОНОГРАФИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА НАСЫЩЕННОГО ПАРА ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ПРИМЕРЕ АДДУКТА N-ОКСИДА ПИРИДИНА И ФТОРИДА БОРА (III)

Лебедев И.С.¹, Белова Н.В.¹, Гиричева Н.И.², Гиричев Г.В.¹

¹ Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново

² Ивановский государственный университет, Иваново

lebedevivan22091997@yandex.ru

Детальное определение молекулярной структуры свободных N-оксидов пиридина (PyO) и их комплексов с помощью метода газовой электронографии (ЭГ) может способствовать развитию химии гетероциклических N-оксидов путем точного установления взаимосвязи между структурой и свойствами. Однако, имеющиеся электронографические данные о молекулярной структуре пиридин N-оксидов являются противоречивыми [1-4], а данные по экспериментальному исследованию молекулярных комплексов N-оксидов пиридина в свободном состоянии вовсе отсутствуют.

В недавнем квантово-химическом исследовании нами были представлены теоретические выводы о природе дативной связи O-B и влиянии заместителей в пиридиновом кольце на структурные, энергетические и спектральные параметры в серии молекулярных комплексов 4-замещенных N-оксидов пиридина с трифторидом бора ($X\text{-PyO-BF}_3$) [5]. Было показано, что абсолютное значение энергии связи O-B ($E_{\text{св}}$) в $X\text{-PyO-BF}_3$ превышает 50 ккал/моль. Высокое значение расчетной $E_{\text{св}}$ позволяет предположить, что переход в газовую фазу аддукта N-оксида пиридина и трифторида бора происходит без существенной термической диссоциации.

Целью настоящего исследования является определение состава насыщенного пара над аддуктом N-оксида пиридина и трифторида бора, а также установление структуры молекулярных форм, присутствующих в паре, с помощью синхронного электронографического/масс-спектрометрического эксперимента.

В результате геометрической оптимизации (DFT/M06-2X/aug-cc-pVTZ, GAUSSIAN 16), установлено, что в молекуле PyO-BF_3 фрагмент BF_3 расположен над плоскостью пиридинового кольца. Координация с центром бора приводит к увеличению длины связи N-O по сравнению с PyO , а также к изменению плоского тригонального строения трифторида бора (D_{3h}) на близкое к тригонально пирамидальному (рис.1, а).

Абсолютное значение энергии $E_{\text{св}}$ составляет 58.9 ккал/моль. Стандартная энергия Гиббса комплексообразования ($\Delta_{\text{компл}} G^\circ_{298}$) составляет -14.8 ккал/моль. Рассчитанная температурная зависимость равновесного состава системы (PyO , BF_3 и PyO-BF_3) показывает, что аддукт PyO-BF_3 является доминирующей формой при температуре ЭГ/МС эксперимента ($\chi(\text{PyO-BF}_3) = 98.5\%$). Термическая стабильность PyO-BF_3 в широком диапазоне температур (вплоть $T = 730$ K, где $\chi(\text{PyO-BF}_3) < 5\%$) указывает на потенциальную возможность установления молекулярной структуры аддукта методом ЭГ (рис.1, б).

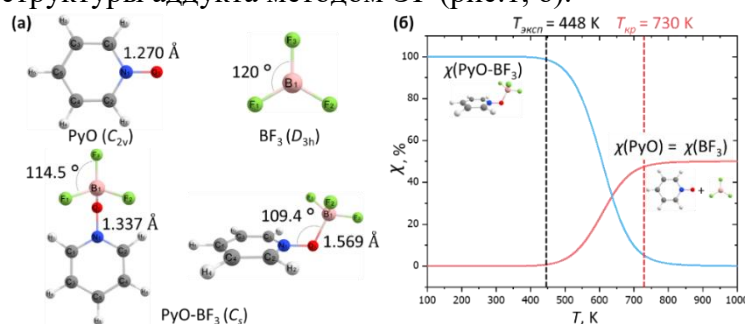


Рисунок 1. Равновесное геометрическое строение молекул PyO , BF_3 и PyO-BF_3 с обозначением атомов (DFT/M06-2X/aug-cc-pVTZ) (а) и рассчитанная температурная зависимость равновесного состава PyO , BF_3 и PyO-BF_3 (б).

Интересно отметить, что масс-спектр для аддукта PyO-BF_3 , зарегистрированный одновременно с регистрацией электронограмм, является неожиданным. Хотя квантово-химические расчеты предсказывали стабильность аддукта PyO-BF_3 в широком диапазоне температур, масс-спектры не выявили присутствия молекулярного иона $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NOBF}_3]^+$ или других ионов, предполагающих присутствие в газовой фазе соединений со связью О-В.

Поскольку масс-спектрометрические данные не позволяют однозначно определить природу процесса парообразования и состав газовой фазы над аддуктом N-оксида пиридина и трифторида бора, при анализе данных электронографии необходимо было рассмотреть различные модели состава пара:

- 1) $\text{PyO} + \text{BF}_3$ - эквивалентная смесь N-оксида пиридина и трифторида бора,
- 2) PyO-BF_3 – только PyO-BF_3 ;
- 3) $\text{PyO-BF}_3 + \text{PyO} + \text{BF}_3$ – трехкомпонентная смесь: PyO-BF_3 , N-оксид пиридина и трифторид бора.

Для описания молекулярной структуры были использованы независимые параметры r_{h1} . Исходные параметры из квантово-химических расчетов M06-2X/aug-cc-pVTZ были уточнены с помощью метода наименьших квадратов для определения молекулярной интенсивности. Различия между близкими параметрами одного и того же типа были ограничены расчетными значениями. Амплитуды колебаний были уточнены в группах с фиксированными различиями. При оценке мольной доли молекул учитывалась их рассеивающая способность.

Сравнительный анализ интерпретации данных газовой электронографии для трёх моделей состава пара и кривые радиального распределения $f(r)$ показаны на рис. 2.

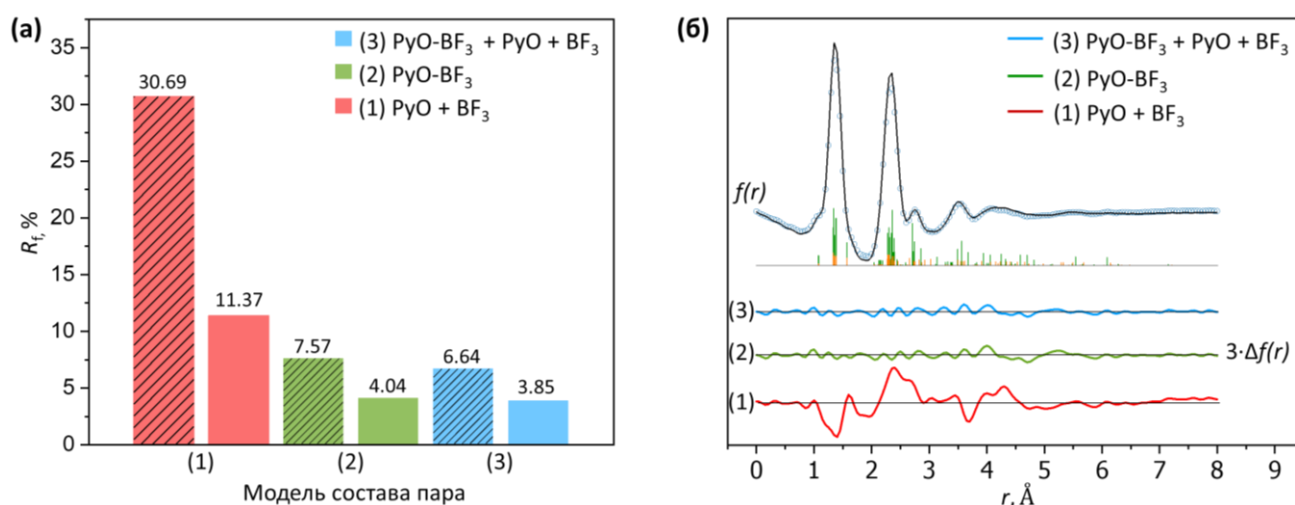


Рисунок 2. Значения фактора рассогласования (R_f , %) для трёх моделей состава пара, где заштрихованные/пустые столбцы представляют собой значение R_f до/после уточнения методом наименьших квадратов (а) и экспериментальная (синие точки) и теоретическая (черная линия) кривые радиального распределения молекул $f(r)$ для третьей модели состава пара с учетом вклада и разностные кривые (эксперимент - теория) для каждой модели состава пара (б).

Наименьшим значением фактора рассогласования обладает третья модель состава пара ($R_f = 3.85\%$), отвечающая представлению о частичной диссоциации аддукта при переходе в газовую фазу. Экспериментальные (ЭГ) и расчетные (КХ) структурные параметры для рассмотренных моделей состава пара представлены в таблице 1.

Таблица 1. Экспериментальные (ЭГ) и расчетные (QC) структурные параметры для рассмотренных моделей состава пара.

Модель состава пара	(1) 50% PyO + 50% BF ₃		(3) 100 % PyO-BF ₃	(4) 95 % (PyO-BF ₃) + 5 % (PyO + BF ₃) ^e	
	ЭГ	KX ^f	ЭГ	ЭГ	KX ^g
<i>r</i> (C1-N1) ^a	1.373(5) <i>p</i> ₁ ^{b,c}	1.359	1.341(3) <i>p</i> ₁	1.341(3) <i>p</i> ₁	1.339
<i>r</i> (C1-C3)	1.390(3) (<i>p</i> ₁)	1.376	1.380(3) (<i>p</i> ₁)	1.380(3) (<i>p</i> ₁)	1.378
<i>r</i> (C3-C5)	1.400(3) (<i>p</i> ₁)	1.386	1.388(3) (<i>p</i> ₁)	1.388(3) (<i>p</i> ₁)	1.386
<i>r</i> (N1-O1)	1.395(39) <i>p</i> ₂	1.270	1.339(3) (<i>p</i> ₁)	1.339(3) (<i>p</i> ₁)	1.337
<i>r</i> (B1-F1)	1.329(14) <i>p</i> ₄	1.309	1.386(3) (<i>p</i> ₁)	1.386(3) (<i>p</i> ₁)	1.384
<i>r</i> (B1-F2)			1.356(3) (<i>p</i> ₁)	1.356(3) (<i>p</i> ₁)	1.354
<i>r</i> (B1-F3)			1.583(9) <i>p</i> ₂	1.584(9) <i>p</i> ₂	1.569
<i>r</i> (B1-O1)	-	-	1.583(9) <i>p</i> ₂	1.584(9) <i>p</i> ₂	1.569
<i>r</i> (C1-H1)	1.129(28) <i>p</i> ₃	1.078	1.101(13) <i>p</i> ₃	1.097(12) <i>p</i> ₃	1.078
∠C1-N1-C2	126.5(32) <i>p</i> ₅	118.8	124.5(16) <i>p</i> ₄	125.7(17) <i>p</i> ₄	122.7
∠N1-C1-C3	115.9(15) (<i>p</i> ₅)	121.3	118.2(14) <i>p</i> ₅	117.8(17) <i>p</i> ₅	119.5
∠N1-O1-B1	-	-	109.3(8) <i>p</i> ₆	109.0(16) <i>p</i> ₆	109.4
∠O1-B1-F1	-	-	105.7(8) (<i>p</i> ₆)	105.4(16) (<i>p</i> ₆)	105.8
∠O1-B1-F3	-	-	104.6(8) (<i>p</i> ₆)	104.3(16) (<i>p</i> ₆)	104.7
∠F1-B1-O1-F3	-	-	118.6(20) <i>p</i> ₇	121.2(48) <i>p</i> ₇	121.2
∠B1-O1-N1-C1 ^d	-	-	90.0	90.0	90.0
<i>R</i> _f , %	11.4		4.03	3.85	

^a Расстояния в Å, углы в градусах. Нумерация атомов представлена на рис. 1, а.

^b Погрешности в $\sigma(r_{hi}) = [(0.002 \cdot r)^2 + (2.5 \cdot \sigma_{\text{МНК}})^2]^{1/2}$, где $\sigma_{\text{scale}} = 0.002 \cdot r$ и $\sigma_{\text{МНК}}$ - стандартное отклонение при уточнении методом наименьших квадратов для длин связей и $3 \cdot \sigma_{\text{МНК}}$ для валентных углов.

^c *p_i* - параметры, уточненные независимо; (*p_i*) - параметры, рассчитанные на основе независимого параметра *p_i* с разницей $\Delta = p_i - (p_i)$ из квантово-химических расчетов (M06-2X/aug-cc-PVTZ).

^d Фиксированный параметр.

^e Независимые структурные параметры *r_{hi}* для третьей модели состава пара приведены для PyO-BF₃, при $\chi(\text{PyO-BF}_3) = 95(5)\%$ и $\chi(\text{PyO+BF}_3) = 5(5)\%$, что соответствует минимальному значению *R_f* (рис.2).

^{f, g} Равновесные структурные параметры, полученные из результатов квантово-химических расчетов (M06-2X/aug-cc-PVTZ).

Согласно анализу трех моделей состава пара при структурном анализе электронографических данных, можно заключить, что насыщенный пар над аддуктом N-оксида пиридина и трифторида бора при *T* = 448 К преимущественно состоит из молекул аддукта N-оксида пиридина и трифторида бора ($\chi(\text{PyO-BF}_3) = 95(5)\%$). При этом, суммарная мольная доля продуктов термической диссоциации ($\chi(\text{PyO+BF}_3)$) не превышает 10%.

В свою очередь, выводы относительно состава газовой фазы PyO-BF₃, полученные с помощью интерпретации электронографических данных, находятся в явном противоречии с масс-спектром, зарегистрированным одновременно с записью электронограмм. Чтобы разрешить эти противоречия, была проведена геометрическая оптимизация молекулярного иона [PyO-BF₃]⁺ (M06-2X/aug-cc-pVTZ, мультиплетность = 2), который должен образовываться в масс-спектрах во время ионизации аддукта PyO-BF₃. В результате геометрической оптимизации было показано, что молекулярный ион [PyO-BF₃]⁺ является неустойчивым по сравнению с молекулярной формой, и может диссоциировать на молекулу BF₃ и ион [PyO]⁺, что приводит к снижению общей электронной энергии системы на 41.8 ккал/моль (рис. 5). Именно термическая стабильность молекулярной формы PyO-BF₃ и нестабильность иона [PyO-

$\text{BF}_3]^+$ позволяют понять очевидное расхождение между результатами ЭГ и масс-спектрометрии (рис. 3).

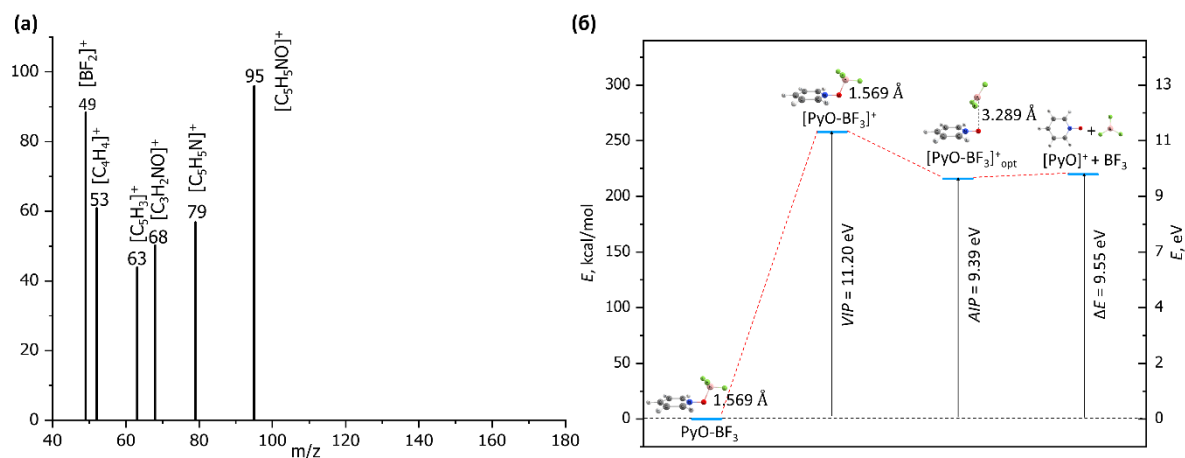


Рисунок 3. Масс-спектр, зарегистрированный при синхронном ЭГ/МС эксперименте (а), а также значения полной электронной энергии молекулярной и катионной форм PyO-BF_3 , вертикальный потенциал ионизации (VIP, $[\text{PyO-BF}_3]^+$) и адиабатический потенциал ионизации (AIP, $[\text{PyO-BF}_3]^+_{\text{opt}}$), а также сумма электронной энергии отдельных компонентов $[\text{PyO}]^+ + \text{BF}_3$ катионной формы $[\text{PyO-BF}_3]^+$ (б).

Таким образом, в представленном исследовании было впервые установлено присутствие аддукта N-оксида пиридина и трифторид бора (PyO-BF_3) в газовой фазе, несмотря на очевидные расхождения между данными масс-спектрометрии и газовой электронографии. На основе анализа трёх моделей состава пара при интерпретации электронографических данных было показано, что доминирующей молекулярной формой в насыщенном паре ($T = 448 \text{ K}$) является аддукт состава PyO-BF_3 ($\chi(\text{PyO-BF}_3) = 95(5)\%$). Дополнительно проведенные квантово-химические расчёты показали нестабильность молекулярного иона $[\text{PyO-BF}_3]^+$ и его возможную диссоциацию на катион $[\text{PyO}]^+$ и молекулу BF_3 .

Данная работа демонстрирует важное преимущество метода газовой электронографии, который не только является практически единственным физико-химическим методом, позволяющим определять молекулярную структуру сложных соединений в свободном состоянии, но также предоставляет фундаментальную возможность установления качественного и количественного состава газовой фазы кислотно-основных аддуктов и других невалентно связанных комплексов. С другой стороны, интерпретация масс-спектрометрических данных для подобных соединений может быть неоднозначной и вызывать затруднения из-за возможной диссоциации характеристичных ионов.

Подробная информация о проведенном исследовании представлена в статье [6].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 20-13-00359.

Список литературы

1. J. Chem. Phys. 1974, 61, 1280, doi:10.1063/1.1682050
2. J. Mol. Struct. 1983, 96, 151, doi:10.1016/0022-2860(82)90068-0
3. J. Mol. Struct. 2018, 1156, 210, doi:10.1016/j.molstruc.2017.11.070
4. J. Mol. Struct. 2020, 1217, 128476, doi:10.1016/j.molstruc.2020.128476
5. Comput. Theor. Chem. 2023, 1230, 114353, doi:10.1016/j.comptc.2023.114353
6. Inorg. Chem. 2024, 63, 35, 16451, doi:10.1021/acs.inorgchem.4c02714

СТАБИЛЬНОСТЬ ГАЗООБРАЗНЫХ АДДУКТОВ ТРИФТОРИДА БОРА: ГАЗОВАЯ ЭЛЕКТРОНОГРАФИЯ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Лебедев И.С.¹, Белова Н.В.¹, Гиричева Н.И.², Гиричев Г.В.¹

¹ Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново

² Ивановский государственный университет, Иваново

lebedevivan22091997@yandex.ru

Гетероциклические N-оксиды вызывают значительный интерес для исследования благодаря выраженной биологической активности [1]. Кроме того, вследствие высокой нуклеофильности N-оксидной группы (N-O), ее пространственной доступности и способности образовывать нековалентные связи, отличающиеся от направления связи N-O, N-оксиды пиридина широко используются в качестве лигандов для создания функциональных координационных соединений [2-4], и супрамолекулярных систем [5,6], а также в качестве коформеров в процессах сокристаллизации [7,8].

Точное определение молекулярной структуры N-оксидов пиридина и их комплексов может способствовать развитию химии гетероциклических N-оксидов, позволяя установить четкую связь между структурой и свойствами. Исследование веществ в газовой фазе имеет значительное преимущество, так как полученные структурные параметры относятся к отдельным молекулам, не зависящим от молекулярного окружения. Метод газовой электронографии (ЭГ) представляет собой одну из немногих экспериментальных возможностей для определения геометрической структуры свободных молекул.

Ранее с помощью квантово-химических расчетов и синхронного электронографического/масс-спектрометрического эксперимента были впервые установлены молекулярные параметры аддукта незамещенного N-оксида пиридина и фторида бора (III) (PyO-BF_3) с дативной связью O-B [9,10]. Кроме того, было убедительно показано, что доминирующей молекулярной формой в насыщенном паре ($T = 448$ K) является именно аддукт состава PyO-BF_3 , а парообразование происходит без существенной термической диссоциации на исходные компоненты ($\chi(\text{PyO-BF}_3) = 95(5) \%$).

С другой стороны, существует несколько примеров электронографического исследования молекулярной структуры аддуктов трифторида бора с триметиламином (ТМА), пиридином (Py) и диметиловым эфиром (DME) [11-13]. Аддукты TMA-BF_3 и Py-BF_3 имеют дативную связь N-B типа, и являются термически стабильными вплоть до температуры 425 K. В свою очередь, аддукт DME-BF_3 с дативной связью O-B частично диссоциирует уже при 289 K, что существенно отличается от поведения аддукта PyO-BF_3 , обладающего таким же типом связи, но существенно большей термической стабильностью в газообразном состоянии.

Целью настоящей работы является установления причин различия в термической стабильности аддуктов PyO-BF_3 и DME-BF_3 (Рис. 1, а) с дативной связью O-B в газообразном состоянии на основании квантово-химических расчетов.

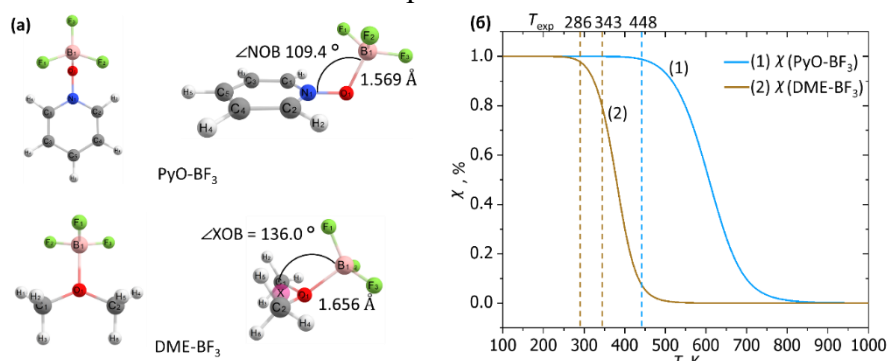


Рисунок 1. Оптимизированное геометрическое строение аддуктов PyO-BF_3 и DME-BF_3 (а), и рассчитанная температурная зависимость равновесного состава для PyO-BF_3 и DME-BF_3 (б).

Рассчитанные значения стандартных свободных энергий Гиббса комплексообразования ((DFT/M06-2X/aug-cc-pVTZ, GAUSSIAN 16), табл. 1) и температурная зависимость равновесного состава для PyO-BF_3 и DME-BF_3 в газовой фазе согласуются с экспериментальными электронографическими данными (рис. 1, б). Вследствие почти одинакового энтропийного вклада ($T \cdot \Delta_{\text{компл}} S^\circ_{298}$) для обоих аддуктов, основной вклад в разницу между величинами свободной энергии Гиббса комплексообразования ($\Delta_{\text{компл}} G^\circ_{298}$) вносит энтальпийный фактор ($\Delta_{\text{компл}} H^\circ_{298}$), что, по-видимому, является результатом различной природы и, следовательно, энергии дативной связи О-В.

Таблица 1. Рассчитанные значения длины и энергии связи О-В в аддуктах PyO-BF_3 и DME-BF_3 термодинамические параметры комплексообразования.

Аддукт	$r_e(\text{O1-B1}), \text{\AA}$	$E_{\text{св}}^b$, ккал/моль	$\Delta_{\text{компл}} H^\circ_{298}^a$, ккал/моль	$T \cdot \Delta_{\text{компл}} S^\circ_{298}$, ккал/моль	$\Delta_{\text{компл}} G^\circ_{298}$, ккал/моль
DME-BF_3	1.569	39.0	-17.1	-12.2	-4.9
PyO-BF_3	1.656	58.9	-26.9	-12.1	-14.8

^a Термодинамические параметры были рассчитаны с использованием стандартных уравнений в соответствии с законом Гесса на основании данных квантово-химических расчетов.

^b Энергия связи была определена как разность полной электронной энергии для комплекса (EX-PyO-BF_3) и молекулярных фрагментов ($E'(\text{PyO})$ и $E'(\text{BF}_3)$) с сохранением их структуры в комплексе, и с учетом ошибки суперпозиции базисного набора ($E_{\text{св}} = E(\text{X-PyO-BF}_3) - E'(\text{PyO}) - E'(\text{BF}_3) + E(\text{BSSE})$).

В терминах NBO-анализа, дативные связи О-В в аддуктах PyO-BF_3 и DME-BF_3 определяются сигма-связывающими натуральными орбиталями: ($\sigma(\text{O-B})$). Поляризационные коэффициенты при гибридных орбиталях, образующих данные NBO, указывают на смещение электронной плотности в сторону атома кислорода в обоих аддуктах. В совокупности с топологическими данными QTAИМ-анализа (отрицательное значение локальной плотности электронной энергии ($H(r_p)$) и положительное значение лапласиана электронной плотности ($\nabla^2 \rho(r_p)$) в критической точке связи О-В), дативную связь О-В в аддуктах PyO-BF_3 и DME-BF_3 можно рассматривать как разновидность ковалентной полярной связи (рис. 2).

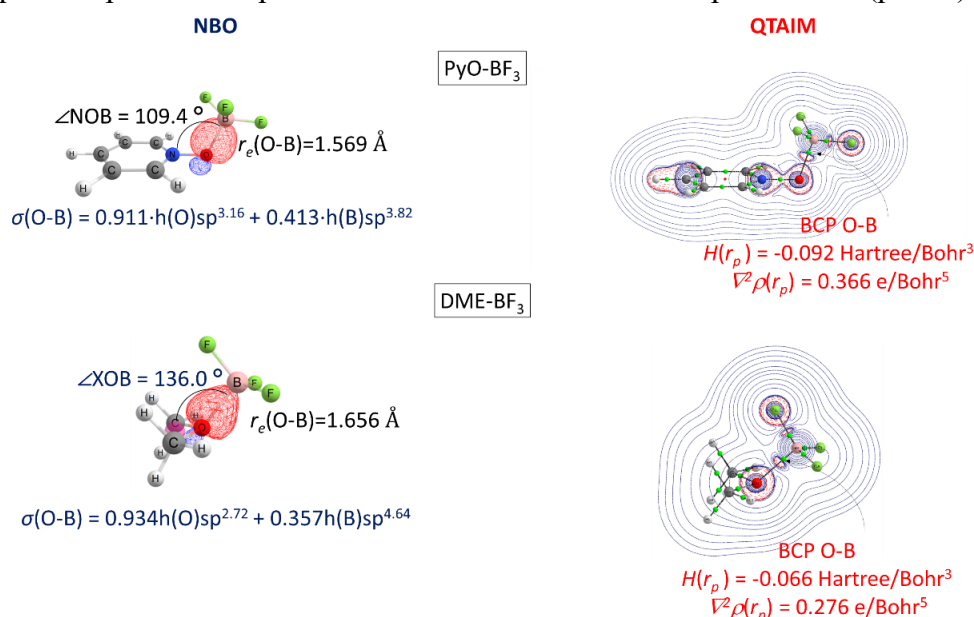
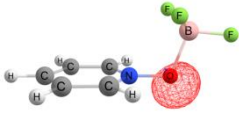
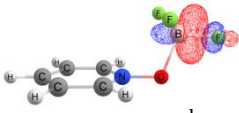
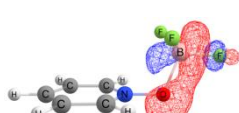
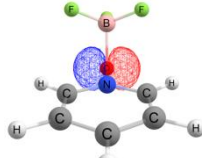
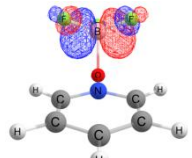
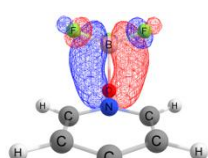
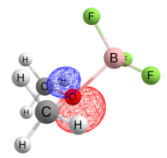
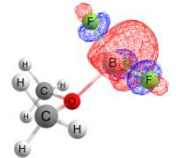
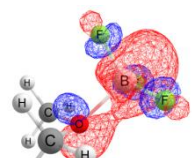
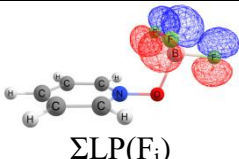
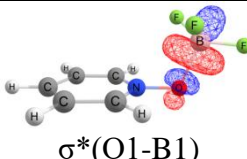
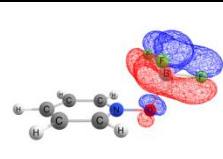
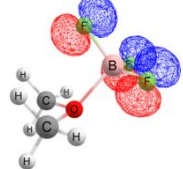
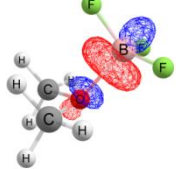
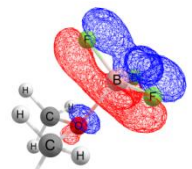


Рисунок 2. Описание природы дативных связей О-В в терминах NBO и QTAIM анализа с визуализацией изоповерхностей естественных гибридных орбиталей связи $\sigma(\text{O-B})$ и контурной карты лапласиана электронной плотности (синие сплошные линии соответствуют областям локального истощения заряда ($^2(r_p) > 0$), красные пунктирные линии представляют области локального накопления заряда ($^2(r_p) < 0$)).

Несмотря на сходство природы дативной связи О-В в рассматриваемых аддуктах, существенным отличием является наличие двух неподеленных пар на атоме кислорода в PyO-BF_3 ($\text{LP}_1(\text{O1})$ и $\text{LP}_2(\text{O1})$) и только одной неподеленной пары на атоме кислорода в DME-BF_3 ($\text{LP}_1(\text{O1})$). Результаты NBO анализа показывают, что перенос электронной плотности с $\text{LP}_1(\text{O1})$ на $\sigma^*(\text{B1-Fi})$ вносит незначительный вклад в стабилизацию структуры аддуктов PyO-BF_3 и DME-BF_3 по сравнению с переносом электронной плотности с $\text{LP}_2(\text{O1})$ на $\sigma^*(\text{B1-F1})$ и $\sigma^*(\text{B1-F2})$, который проявляется только для PyO-BF_3 . С другой стороны, «Back bonding effect» [14], вызванный переносом электронной плотности с неподеленных пар фтора ($\text{LP}(\text{Fi})$) на $\sigma^*(\text{O-B})$ орбиталь, уменьшает энергию связи и является более выраженным для DME-BF_3 , чем для PyO-BF_3 (табл. 2).

Таблица 2. Дополнительные донорно-акцепторные взаимодействия приводящие к стабилизации структуры аддуктов PyO-BF_3 и DME-BF_3 в терминах NBO-анализа.

	Донор	Акцептор	Результат взаимодействия	$E^{(2)}$, ккал/моль а	$q_{D \rightarrow A^*}$, a.e. b
PyO-BF_3	 $\text{LP}_1(\text{O1})^c$	 $\sigma^*(\text{B1-F3})^d$		2.10	0.002
	 $\text{LP}_2(\text{O1})$	 $\sigma^*(\text{B1-F1}) + \sigma^*(\text{B1-F2})$		11.0	0.019
DME-BF_3	 $\text{LP}_1(\text{O1})$	 $\Sigma\sigma^*(\text{B1-Fi})$	 «Back Bonding effect»	4.0	0.005
PyO-BF_3	 $\Sigma\text{LP}(\text{Fi})$	 $\sigma^*(\text{O1-B1})$		47.2	0.088
DME-BF_3	 $\Sigma\text{LP}(\text{Fi})$	 $\sigma^*(\text{O1-B1})$		59.7	0.123

^a $E^{(2)}$ - энергия возмущения второго порядка для донорно-акцепторных взаимодействий.

^b Значения переноса электронной плотности $q_{D \rightarrow A^*} = 2 \left(\frac{F(i,j)}{\epsilon_i - \epsilon_j} \right)^2$ (где $F(i,j)$ - недиагональный элемент матрицы Фока, $\epsilon_i - \epsilon_j$ диагональные элементы матрицы Фока).

^c Неподеленная пара.

^d Разрыхляющая орбиталь сигма-типа.

Таким образом, энергия донорно-акцепторных взаимодействий, стабилизирующих дативную связь О-В в аддукте RuO-BF_3 , обладает большим значением, чем аналогичная величина в аддукте DME-BF_3 . Напротив, в аддукте DME-BF_3 большей оказывается энергия донорно-акцепторных взаимодействий, приводящих к дестабилизации связи О-В. Рассмотренные дополнительные донорно-акцепторные взаимодействия объясняют разницу в длине и энергии связи О-В (табл. 1), и, следовательно, различную термическую стабильности данных соединений.

Как было отмечено ранее, аддуки RuO-BF_3 и DME-BF_3 являются единственными примерами комплексов с дативной связью О-В, молекулярная структура и состав насыщенных паров которых были исследованные методом газовой электронографии. При этом, в отличие от DME-BF_3 , который существенно диссоциирует на исходные компоненты уже при комнатной температуре, аддукт RuO-BF_3 оказывается значительно более стабильным в газовой фазе. Проведенное сравнение структурных и энергетических параметров, а также анализ дополнительных донорно-акцепторных взаимодействий, позволяет расширить теоретические представления о природе дативной связи О-В и объяснить различия в термической стабильности этих соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 20-13-00359.

Список литературы

1. Curr. Med. Chem. 2015, 22 (24), 2819, doi:10.2174/0929867322666150619104007
2. Inorg. Chim. Acta 2008, 361 (7), 2081, doi:10.1016/j.ica.2007.10.029
3. Eur. J. Med. Chem. 2014, 87, 267, doi:10.1016/j.ejmech.2014.09.067
4. Optik 2020, 208, 164111, doi:10.1016/j.ijleo.2019.164111
5. Cryst. Growth Des. 2018, 18 (2), 1198, doi:10.1021/acs.cgd.7b01734
6. Inorg. Chim. Acta 2011, 368 (1), 29, doi:10.1016/j.ica.2010.12.015
7. Cryst. Growth Des. 2011, 11 (5), 1930, doi: 10.1021/cg200094x
8. CrystEngComm 2016, 18 (43), 8454, doi:10.1039/C6CE01838F
9. Comput. Theor. Chem. 2023, 1230, 114353, doi:10.1016/j.comptc.2023.114353
10. Inorg. Chem. 2024, 63, 35, 16451, doi:10.1021/acs.inorgchem.4c02714
11. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1979, 52 (3), 711, doi:10.1246/bcsj.52.711
12. J. Mol. Struct. 1986, 144 (1–2), 169, doi:10.1016/0022-2860(86)80176-4
13. J. Mol. Struct. 1981, 77 (3–4), 271, doi:10.1016/0022-2860(81)80071-3
14. Coord. Chem. Rev. 2020, 407, 213171, doi:10.1016/j.ccr.2019.213171

ДИЗАЙН ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИХ АМОРФНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЗОХРОМОФОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АТОМИСТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Левицкая А.И., Фоминых О.Д., Балакина М.Ю.

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова

ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань

april-90@mail.ru

При создании электрооптических (ЭО) устройств перспективными являются органические нелинейно-оптические (НЛО) материалы. Такие материалы обладают рядом преимуществ по сравнению с неорганическими аналогами – существенно более высокими НЛО характеристиками, большей термо- и фотостабильностью и пр. Поэтому создание таких материалов представляет собой актуальную задачу. Органические НЛО материалы являются перспективными для использования в ЭО устройствах благодаря ряду преимуществ по сравнению с неорганическими аналогами – существенно более высоким НЛО характеристикам, большей термо- и фотостабильностью и пр. Создание таких материалов является актуальной задачей. Традиционные органические НЛО материалы представляют собой полимерную матрицу с введенными в нее хромофорами – сопряженными дипольными молекулами с большим дипольным моментом и первой гиперполяризуемостью, β , определяющей ЭО отклик материала на молекулярном уровне. Поиск новых структурных компонентов для создания ЭО материалов является одной из важных задач современной науки о материалах.

В настоящей работе теоретически исследован [1] ряд азохромофоров с различными акцепторными группами, а также мультихромофоров с полиимидным ядром.

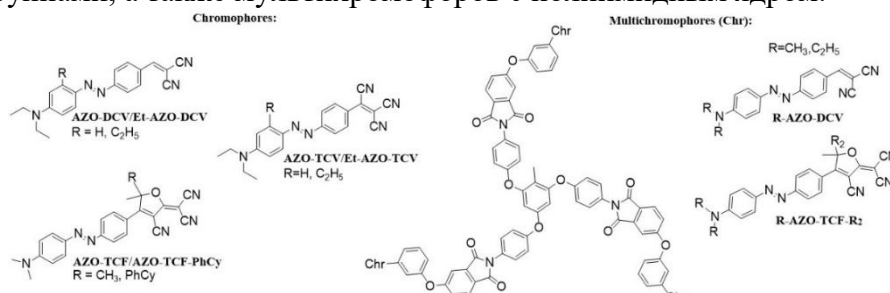


Рисунок 1. Структура исследуемых хромофоров и материалов на их основе.

Квантово-химически оценены электрические характеристики хромофоров, рассмотрено влияние заместителей на величину первой гиперполяризуемости в газе и растворителе. Показано, что наибольшие значения β установлено для хромофора Et-AZO-TCV, наименьшее – для AZO-DCV. Присутствие Et-заместителя способствует незначительному росту β внутри пар хромофоров. В паре AZO-TCF/ AZO-TCF-PhCy хромофор с объемным заместителем показал несколько меньшее значение β . Все установленные тенденции в газе полностью воспроизводятся в растворителе. Структура мультихромофоров изучена методом молекулярного моделирования. С помощью конформационного поиска в силовом поле OPLS3 определен набор уникальных конформаций, для ряда выбранных конформеров проведены квантово-химические расчеты электрических характеристик. Установлено большое число внутримолекулярных взаимодействий, что должно способствовать релаксационной стабильности квадратичного НЛО отклика материала на основе мультихромофоров.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 24-73-00084.

Список литературы

1. **Schrödinger Release 2018-1:** Materials Science Suite, Schrödinger, LLC, New York, NY, 2018.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЁТЫ СОРБЦИИ И ТРАНСПОРТА МОЛЕКУЛ ВОДЫ И ЛЁГКИХ СПИРТОВ В ОКСИДЕ ГРАФЕНА

Лесных А.А.¹, Гурьянов К.Е.¹, Елисеев Ан.А.^{1,2}, Елисеев Ар.А.²

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва
lesnyhsasha@yandex.ru

Процессы мембранного разделения газов и жидких смесей находят широкое применение в промышленности. К настоящему моменту мембраны широко используются в процессах очистки и опреснения воды, газоразделения, медицине и водородной энергетике. В подавляющем большинстве для процессов разделения используются полимерные мембраны, предельные проницаемости и селективности которых обратно пропорциональны друг другу. В связи с этим, исследование и разработка принципиально нового семейства мембранных материалов является перспективным направлением материаловедения.

Одним из перспективных и хорошо изученных материалов для таких мембран является оксид графена, представляющий собой лист графена атомарной толщины, покрытый с обеих сторон функциональными группами. Несмотря на огромное количество работ, посвященных использованию оксида графена в качестве мембран, изучению их микроструктуры и химического состава уделяется недостаточно внимания. В связи с этим механизм массопереноса через мембраны остается слабоизученным. Одним из весьма перспективных направлений для исследования механизма массопереноса является использование полуэмпирических квантово-химических расчётов. Квантово-химические расчёты, подтвержденные экспериментальными данными о микроструктуре и проницаемости мембран, позволят детально изучить механизм массопереноса через мембрану оксида графена.

С помощью полуэмпирических методов проведено моделирование структуры и транспортных характеристик оксида графена с различным содержанием адсорбированной воды и водно-метанольных смесей. Установлено линейное увеличение равновесного межслоевого расстояния в ОГ с увеличением количества адсорбированной воды (Рисунок 1). Показано, что энергия адсорбции воды в межслоевое пространство оксида графена существенно изменяется с увеличением степени окисленности слоев. Избыточная теплота адсорбции относительно процесса объемной конденсации наблюдается при соотношении $C:O < 2.5$ и составляет до 10 ккал/моль. С помощью моделирования процесса транспорта различных частиц в межслоевом пространстве оксида графена обнаружена значительная разница в энергиях активации транспорта молекул воды (~ 0.37 эВ/Å), метанола (~ 0.48 эВ/Å) и протонов (~ 0.24 эВ/Å). Рассчитанные сорбционные кривые хорошо описываются в рамках уравнения адсорбции Дубина-Астахова (Рисунок 1).

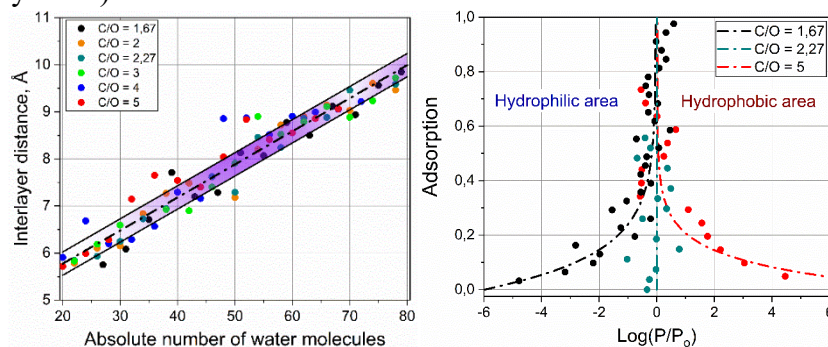


Рисунок 1. Зависимость межслоевого расстояния от количества сорбированной воды и кривые сорбции воды в оксид графена с разной степенью окисленности.

Работа выполнена при поддержке гранта №23-13-00195.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСНОЙ СТРУКТУРЫ 3-АМИНО-4-ЦИАНО-1,2,5-ОКСАДИАЗОЛ-2-ОКСИДА

Лобанов Н.В.^{1,2}, Степанова А.В.¹, Шишков И.Ф.¹

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

² Объединённый институт высоких температур РАН, Москва

Lnw94@yandex.ru

Оксадiazольные циклы имеют высокую энтальпию образования и довольно стабильны. Указанная особенность делает этот класс соединений перспективной основой для создания высокоэнергетических материалов [1-3]. Аминооксадiazолы являются удобным органическим агентом для последующего синтеза нитрооксадiazолов: как показала практика, введение нитрогруппы в оксадiazольное кольцо ведёт к повышению плотности и детонационных параметров получаемых производных [4]. Недостатками многих соединений этого ряда с точки зрения практического применения являются низкая термическая и химическая устойчивость, а также чувствительность к механическим воздействиям [5].

3-амино-4-циано-1,2,5-оксадiazол-2-оксид (3-амино-4-цианофуроксан, АЦФО) также тщательно изучается из-за его широкого применения в качестве функционального фрагмента в синтезе различных энергетических материалов [6,7]. Следует отметить, что информация о термических, безопасных и энергетических свойствах нитро-, циано- и метилфуроксанов остается весьма ограниченной. В то же время исчерпывающие данные о разнообразном наборе этих соединений и углубленных взаимосвязях между структурой и свойствами важны для целенаправленного и ориентированного на разнообразие синтеза новых перспективных энергетических материалов.

Цель данной работы - определить равновесную структуру молекулы АЦФО в отсутствие межмолекулярных взаимодействий с помощью квантово-химических расчётов, а также сопоставить полученные результаты с литературными данными по экспериментальному определению молекулярной структуры ряда родственных соединений.

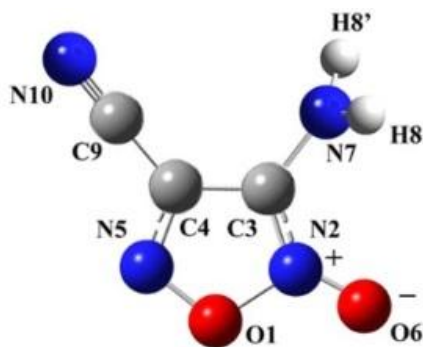


Рисунок 1. Номера атомов в молекуле 3-амино-4-циано-1,2,5-оксадiazол-2-оксида

Квантово-химические расчеты проводили с использованием комплекса программ Gaussian 09 [8] методом теории функционала плотности с функционалом B3LYP [9, 10] и теории возмущений MP2 [11] с корреляционно согласованными базисными наборами 6-31G(d,p) [12], cc-pVTZ [13] и aug-cc-pVTZ [14]. Также проведен расчет методом CCSD(T) [15] с базисным набором 6-31G(d,p). Для определения равновесных параметров АЦФО была выполнена полная оптимизация геометрии и расчёт частот колебаний. Нумерация атомов в исследуемой молекуле приведена на рисунке 1. Надёжность, которая может быть достигнута с помощью квантово-химических расчетов, зависит от правильного учета электронной корреляции и полноты набора базисных функций [16].

В таблице 1 приведены оптимизированные равновесные параметры 3-амино-4-цианофуроксана (АЦФО).

Таблица 1. Структурные параметры 3-амино-4-цианофуроксана

Параметр	B3LYP			MP2			CCSD(T)
	/6-31G(d,p)	/cc-pVTZ	/aug-cc-pVTZ	/6-31G(d,p)	/cc-pVTZ	/aug-cc-pVTZ	/6-31G(d,p)
r _e (O1–N2)	1.480	1.475	1.471	1.477	1.451	1.450	1.434
r _e (N2=C3)	1.330	1.324	1.323	1.364	1.359	1.358	1.323
r _e (C3–C4)	1.423	1.419	1.420	1.395	1.388	1.388	1.423
r _e (C4=N5)	1.322	1.315	1.314	1.351	1.347	1.348	1.315
r _e (O1–N5)	1.345	1.339	1.340	1.365	1.354	1.356	1.364
r _e (N2–O6)	1.230	1.223	1.225	1.220	1.210	1.212	1.241
r _e (C4–C9)	1.424	1.419	1.419	1.424	1.418	1.418	1.436
r _e (C9≡N10)	1.162	1.151	1.151	1.184	1.174	1.174	1.167
r _e (N7–H8)	1.014	1.008	1.007	1.011	1.009	1.010	1.011
A(O1–N2–C3)	105.9	106.0	106.1	105.6	106.0	106.1	107.6
A(N2–C3–C4)	106.7	106.6	106.6	106.6	106.3	106.4	105.8
A(C3–C4–N5)	111.7	111.6	111.6	113.0	112.7	112.6	111.7
A(O1–N5–C4)	107.1	107.3	107.3	105.6	105.6	105.5	106.4
A(N2–O1–N5)	108.6	108.4	108.4	109.0	109.4	109.4	108.5
A(O1–N2–O6)	120.9	120.6	120.6	121.2	121.3	121.4	119.9
A(C3–N2–O6)	133.2	133.4	133.2	133.1	132.7	132.5	132.5
A(N2–C3–N7)	121.6	121.7	121.7	120.0	119.5	119.4	122.0
A(C4–C3–N7)	131.6	131.6	131.6	132.9	134.0	134.0	131.8
A(C4–C9–N10)	176.5	176.1	176.0	177.2	176.6	176.1	177.1
A(C3–N7–H8)	115.7	116.0	116.6	113.4	113.5	114.3	113.6
A(H8–N7–H8')	114.1	114.1	114.8	111.1	111.8	112.8	111.3
D(O1–N2–C3–C4)	-0.6	-0.5	-0.4	0.4	-0.3	-0.2	0.0
D(N2–O1–N5–C4)	-1.0	-0.7	-0.6	-1.8	-0.8	-0.6	-1.4
D(C3–C4–N5–O1)	0.6	0.4	-0.6	2.1	0.7	0.5	1.5
D(O1–N5–C4–C9)	-0.3	-0.3	-0.3	-0.4	-0.1	-0.2	-0.4
D(C3–N7–H8–H8')	135.2	136.4	139.3	127.0	128.3	131.1	127.0

Длины связей даны в Å, величины углов – в градусах.

В данной работе также проведено сравнение структурных параметров 3-амино-4-цианофуроксана с геометрией близких по строению соединений, а именно 3,4-дицианофуроксаном, 3-метил-4-нитрофуроксаном и 4-метил-3-нитрофуроксаном, которые были определены с помощью метода газовой электронографии (ГЭ) в работах [17][18]. Результаты приведены в таблице 2.

Наилучшее согласие с экспериментальными данными показал уровень теории CCSD(T)/6-31G(d,p). Он воспроизводит результаты ГЭ в пределах погрешности эксперимента. Наибольшие различия наблюдаются в значениях длин связей N2–O6 и C3–N7 (примерно на 0,04 Å). Все остальные различия между сравниваемыми связями имеют ещё меньшую величину, лежащую в пределах от 0,01 Å до 0,03 Å. Если обратить внимание на валентные и тор-

сионные углы, то максимальная разница между результатами вычислительного эксперимента для 3-амино-4-цианофуроксана и газовой электронографией для 3,4-дицианофуроксана не превышает 2,5°.

Таблица 2. Сравнение структурных параметров 3-амино-4-цианофуроксана, дицианофуроксана, 3-метил-4-нитрофуроксана и 4-метил-3-нитрофуроксана

Параметр	3-амино-4- цианофуроксан CCSD(T)/6- 31G(d,p)	3,4- дицианофуроксан ГЭ [17]	3-метил-4- нитрофуроксан ГЭ [18]	4-метил-3- нитрофуроксан ГЭ [18]
r _e (O1–N2)	1.434	1.459(5)	1.462(9)	1.382(6)
r _e (N2=C3)	1.323	1.331(3)	1.333(9)	1.307(6)
r _e (C3–C4)	1.423	1.419(2)	1.414(9)	1.422(6)
r _e (C4=N5)	1.315	1.299(3)	1.304(9)	1.340(6)
r _e (O1–N5)	1.364	1.367(5)	1.354(9)	1.429(6)
r _e (N2–O6)	1.241	1.199(4)	1.215(9)	1.205(6)
r _e (C3–N7)	1.436	1.399(2)	1.488(9)	1.488(6)
A(O1–N2–C3)	107.6	105.0(4)	107.2(5)	107.5(3)
A(N2–C3–C4)	105.8	107.1(6)	104.6(5)	109.2(3)
A(C3–C4–N5)	111.7	111.7(3)	113.9(5)	109.2(3)
A(O1–N5–C4)	106.4	107.9(3)	106.1(10)	104.7(4)
A(N2–O1–N5)	108.5	108.8(3)	108.1(10)	109.4(5)
A(O1–N2–O6)	119.9	119.3(6)	118.1(6)	118.6(3)

Длины связей даны в Å, величины углов – в градусах.

Таким образом, наилучшее согласие с экспериментальной структурой получено на уровне теории CCSD(T)/6-31G(d,p), тогда как функционалы B3LYP оказались менее точными для описания молекулярной структуры 3-амино-4-цианофуроксана.

Показано, что присутствие только одной цианогруппы в качестве заместителя вызывает искажение геометрии исследуемой молекулы по сравнению с 3,4-дицианофуроксаном.

Выявлены также отличия молекулярной структуры АЦФО от структур родственных соединений.

Полученная информация о молекулярном строении свободного АЦФО, а также о подходящих теоретических методах может оказаться полезной для дальнейших структурных исследований соединений, содержащих фуроксановые фрагменты.

Авторы выражают благодарность и отмечают, что работа выполнена в рамках работ по теме № 121031300090-2 гос. задания «Молекулярное строение и надмолекулярная организация индивидуальных веществ, гибридных и функциональных материалов»; Н.В. Лобанов выражает благодарность и также отмечает, что данная работа выполнена в рамках государственного задания ОИВТ РАН на 2024 год № 075-00270-24-00 от 27.12.2023 г.

Список литературы

1. J. of Org. Chem. 1965, 30, 1854, doi:10.1021/jo01017a034
2. Advan. in Heter. Chem. 2001, 78, 65-188, doi:10.1016/S0065-2725(01)78003-8
3. Russ. Chem. Rev. 2013, 82, 1007-1033, doi:10.1070/RC2013v082n11ABEH004369
4. Chin. J. of Org. Chem. 2009, 29, 798-801
5. Russ. Chem. Rev. 2020, 89(1), 1–54, doi:10.1070/RCR4908
6. ChemPlusChem. 2020, 85, 237–239, doi:10.1002/cplu.201900710
7. Sci. Rep. 2019, 9, 4321, doi:10.1038/s41598-019-39723-z

8. Gaussian 09, Revision A.02, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B.G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H.P. Hratchian, J.V. Ortiz, A.F. Izmaylov, J.L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V.G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J.M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J.B. Foresman, and D.J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
9. Phys. Rev. A. 1988, 38(6), 3098–3100, doi:10.1103/physreva.38.3098.
10. Phys. Rev. B. 1988, 37, 785, doi:10.1103/PhysRevB.37.785
11. Chr. Møller, M.S. Plesset, Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems, Physical Review, (1934), 46, p. 618, doi:10.1103/PhysRev.46.618.
12. J. Chem. Phys. 1988, 89(4), 2193–2218. doi:10.1063/1.455064
13. J. Chem. Phys. 1989, 90(2), 1007–1023. doi:10.1063/1.456153
14. J. Chem. Phys. 1992, 96(9), 6796–6806. doi:10.1063/1.462569
15. J. Chem. Theory Comput. 2009, 5(10), 2687–2693, doi:10.1021/ct900260g
16. Helgaker, P. Jørgensen and J. Olsen. Molecular Electronic Structure Theory, Wiley, Chichester, 2000.
17. Chem. Phys. Lett. 2023, 829, 140770, doi:10.1016/j.cplett.2023.140770
18. J. of Mol. Struct. 2020, 128856, doi:10.1016/j.molstruc.2020.128856.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МИКОТОКСИНОВ С ОРГАНОСИЛАНАМИ

Меняйло И.Е., Пожаров М.В., Бурмистрова Н.А.

Саратовский государственный университет им Н.Г. Чернышевского

menyilo.ilya1997@gmail.com

В настоящее время в сельском хозяйстве существует проблема наличия в зерне микотоксинов, образующихся в результате длительного хранения [1-3]. Появление токсинов в зерне приводит к их дальнейшему попаданию в корм животных и продукты потребления человека. Содержание микотоксинов в зерне различного назначения (100 мкг/кг) контролируется нормативно-правовыми актами [4,5], однако разработанные способы определения зачастую ограничены дороговизной реагентов, трудоемкостью анализа, или невозможностью использования метода за пределами аналитической лаборатории. Поэтому в настоящий момент актуальной задачей является разработки дешёвых методов по определению вредных веществ. Одним из подходов к решению данной проблемы является использование молекулярно импринтированных полимеров (МИП) на основе органосиланов. Данные материалы характеризуются высокой селективностью, стабильностью и широким набором определяемых веществ [6]. Однако свойства импринтированных материалов зависят от ряда факторов, включая метод и условия синтеза и выбор исходного мономера. Экспериментальный подбор оптимальных параметров синтеза является длительным и ресурсозатратным процессом, однако использование квантовохимического моделирования позволяет облегчить решение данной задачи [7-9]. Интерес к получению импринтированных материалов на основе органосиланов обусловлен рядом факторов, среди которых немаловажным является возможность использования золь-гель технологий для создания полисилоксановых сетей [10]. В то же время, работ, посвящённых моделированию систем МИП на основе органосиланов, нами не найдено.

В настоящей работе методами квантовой химии изучены свойства некоторых органосиланов, модельного микотоксина (зеараленона) и его структурных аналогов, а также возможных продуктов их взаимодействия. Оптимизацию геометрий, а также расчеты свойств исходных веществ и ассоциатов проводили в программе Firefly v8.1.0 [11,12] методом ROHF с базисом 3-21G(d)[13], для визуализации использовали программу ChemCraft [14]. Структурные формулы изученных молекул представлены на рисунке 1.

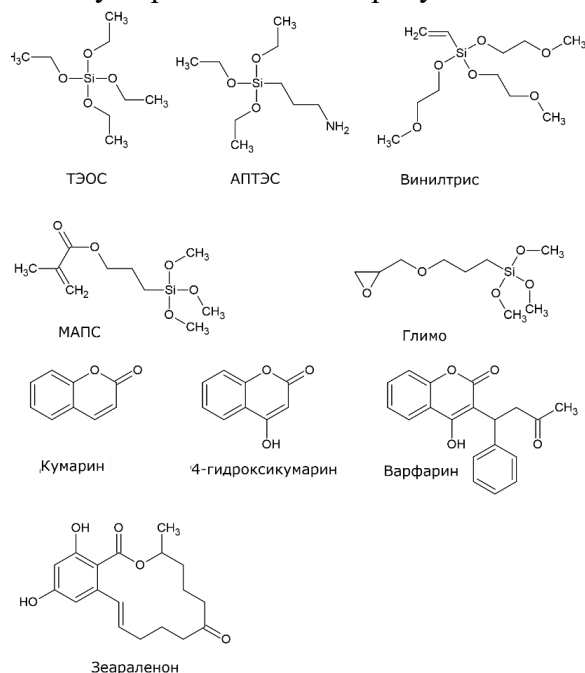


Рисунок 1. Структурные формулы изученных веществ

XI Всероссийская молодежная школа-конференция «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул»

В ходе работы изучили оптимизированные геометрии исследуемых молекул. Показателем полной оптимизации геометрий являлось отсутствие мнимых частот в расчётных ИК-спектрах. Установлено, что молекулы кумарина и 4-гидроксикумарина (**4-ГК**) обладают плоской структурой. Для молекулы варфарина наблюдали отклонение торсионных углов у фенильной и 2-оксопропильной групп, у зеарленона отклонение наблюдается у «мостиковой» части. Все молекулы органосиланов имели схожие тетраэдрические структуры с углами 110–125°. Наибольшие во величине остаточные заряды, рассчитанные по методике Малликена, представлены в таблице 1.

Таблица 1 Центры положительных и отрицательных зарядов

Соединение	Положительные центры	Отрицательные центры
Кумарин	Углерод карбонильной группы (0,80)	Кислород карбонильной группы (-0,54) и хроменонового цикла (-0,80)
4-ГК	Углерод карбонильной группы (0,80)	Кислород гидроксильной группы (-0,77) и хроменонового цикла (-0,80)
Зеареленон	Углерод карбоксильной группы (0,86)	Кислород гидроксильных групп (-0,78 и -0,80)
Варфарин	Углерод карбонильной группы в хроменоновом цикле (0,84)	Кислород карбонильной группы (-0,58) и хроменонового цикла (-0,81)
ТЭОС	Водород метильных групп (0,21—0,24)	Углерод метильных групп (-0,61—0,64)
МАПС	Водород изопропилового фрагмента (0,22—0,26)	Кислород карбоксильных групп (-0,62 и -0,71)
Винилтрис	Водорода метокси-групп (0,21—0,22)	Кислорода метокси-групп (-0,65—0,66)
Глимо	Водород оксиранового цикла (0,23—0,25)	Кислород в оксирановом цикле (-0,56)
АПТЭС	Водород аминогруппы (0,29)	Азота аминогруппы (-0,79)

Для всех микотоксинов центры электрофильных атак находятся на атомах кислорода, входящих в состав цикла или функциональных групп, при этом вероятность атаки по атомам функциональных групп выше. Центрами нуклеофильных атак являются карбонильные и карбоксильные атомы углерода. Для молекул МАПС, Винилтриса и Глимо центры электрофильных атак расположены на атомах кислорода, в то время как у АПТЭС и ТЭОС они располагаются на атомах азота и углерода, соответственно. Нуклеофильные атаки не характерны для молекул органосиланов, однако наличие положительного заряда на атомах водорода располагает к образованию водородных связей.

Энергия граничных орбиталей позволяет сравнить реакционную способность отдельных молекул по разнице энергий между ними (Таблица 2): чем больше разрыв в энергии – тем стабильнее молекула. Для рассчитанных молекул микотоксинов ширина запрещённой зоны практически одинакова, кроме зеареленона. У последнего больше атомов участвует в образовании разрыхляющей нижней вакантной молекулярной орбитали, что приводит к его большей стабильности среди молекул изученного ряда. Молекулы органосиланов можно расположить в следующий ряд в порядке уменьшения их реакционной способности: МАПС-Винилтрис-АПТЭС-Глимо-ТЭОС. Все органосиланы менее реакционноспособны, чем молекулы микотоксинов.

Таблица 2 Энергии граничных орбиталей и ширина запрещенной зоны в исследуемых молекулах

Название молекулы	E(HOMO), эВ	E(LUMO), эВ	$\Delta E(MO)$, эВ
Кумарин	-9,0	1,6	10,6
4-ГК	-9,1	1,6	10,7
Зеареленон	-9,0	2,5	11,4
Варфарин	-8,6	2,0	10,6
ТЭОС	-11,4	6,7	18,1
МАПС	-10,1	3,4	13,5
Винилтрис	-10,2	4,3	14,6
Глимо	-11,1	6,2	17,3
АПТЭС	-9,8	6,3	16,0

Анализ данных показал, что между карбонильными и гидроксильными группами молекул шаблонов и положительно заряженными атомами водорода молекулах органосиланов могут образовываться водородные связи. В зависимости от структуры ассоциата образуется от 1 до 3 водородных связей, длина которых составляет $\sim 2,40 \pm 0,20$ Å.

Для оценки прочности ассоциатов между молекулами шаблонами и органосиланами использовали энергию ассоциации (Рисунок 2). Для получения МИП с высокими сорбционными и селективными свойствами нужно выбирать пару мономер—шаблон с сильным взаимодействием.

Варфарин	-130,6	-99,1	-126,7	-145,0	-43,3
Зеареленон	-23,1	-12,9	-40,2	-32,5	-40,3
4-ГК	-120,3	-25,8	-51,8	-45,5	-53,3
Кумарин	-35,2	-29,8	-42,1	-49,4	-57,2
	АПТЭС	ТЭОС	МАПС	Винилтрис	Глимо

Рисунок 2. Энергия ассоциации между органосиланом и молекулой-шаблоном

Установлено, что в случае кумарина наиболее выгодным является образование ассоциата с Глимо (-57,2 кДж/моль), а в случае 4-гидроксикумарина — с АПТЭС (-120,3 кДж/моль). Зеареленон хуже остальных молекул-шаблонов связывается с органосиланами; наиболее прочный ассоциат он образует с МАПС (-40,2 кДж/моль) и Глимо (-40,3 кДж/моль), наименее прочный – с ТЭОС (-12,9 кДж/моль). Этот факт может быть обусловлен наличием у зеареленона внутримолекулярной водородной связи между атомом водорода гидроксильной группы бензольного кольца зеареленона и «мостиковым» атомом кислорода карбоксильной группы, что приводит к уменьшению притяжения данного соединения к органосиланам. Варфарин образует наиболее прочные связи с молекулами винилтриса (-145,0 кДж/моль), что можно объяснить большими значениями отрицательного заряда на атомах кислорода карбонильной группы (-0.58) и шестичленного цикла (-0.81).

Методами квантовой химии определено, что оптимальными парами мономер—шаблон для синтеза МИП являются 4-ГК—АПТЭС, а также варфарин со всеми органосиланами, кроме Глимо. Полученные теоретические данные сходятся с экспериментальными.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант № 22–16–00102).

Список литературы:

1. Medina Á., González-Jartín J.M., Sainz M.J. Impact of global warming on mycotoxins // *Current Opinion in Food Sci.* 2017. Vol. 18. P. 76–81.
2. Escobedo-González R. et al. A Theoretical Study of 8-Chloro-9-Hydroxy-Aflatoxin B₁, the Conversion Product of Aflatoxin B₁ by Neutral Electrolyzed Water // *Toxins*. 2016. Vol. 8, № 7. P. 225.
3. Tu Y.-S., Tseng Y.J., Appell M. Quantum chemical investigation of the detection properties of alternariol and alternariol monomethyl ether // *Struct. Chem.* 2019. Vol. 30, № 5. P. 1749–1759.
4. Технический регламент Таможенного союза “О безопасности зерна” (ТР ТС 015/2011). 2011.
5. Единые санитарно-эпидемиологические и гигиенические требования к продукции (товарам), подлежащей санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю). 2010.
6. Vasapollo G. et al. Molecularly Imprinted Polymers: Present and Future Prospective // *Int. J. Mol. Sci.* 2011. Vol. 12, № 9. P. 5908–5945.
7. Nicholls I.A. et al. Theoretical and Computational Strategies for the Study of the Molecular Imprinting Process and Polymer Performance // *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.* 2015. Vol. 150. P. 25–50.
8. Cowen T., Karim K., Piletsky S. Computational approaches in the design of synthetic receptors - A review // *Anal. Chim. Acta.* 2016. Vol. 936. P. 62–74.
9. Karim K. et al. How to find effective functional monomers for effective molecularly imprinted polymers? // *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2006. Vol. 57. P. 1795–1808.
10. Shiomi T., Matsui M., Mizukami F., Sakaguchi K.: A method for the molecular imprinting of hemoglobin on silica surfaces using silanes. *Biomaterials* 26(27), 5564–5571 (2005) <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.02.007>
11. Firefly Home Page [Electronic resource]. URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html> (accessed: 31.05.2024).
12. Schmidt M.W. et al. General atomic and molecular electronic structure system // *J. Comput. Chem.* 1993. Vol. 14, № 11. P. 1347–1363.
13. Krishnan R. et al. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions // *J. Chem. Phys.* 1980. Vol. 72, № 1. P. 650–654.
14. Zhurko G.A., Zhurko D.A. Chemcraft v. 1.6. Available at: <http://www.chemcraftprog.com>

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА

Мухина В.А., Ерошин А.В., Шлыков С.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново

lera.muhina2011@yandex.ru

Дициклопентадиен (ДЦПД) и его мономер – цикlopентадиен (ЦПД), используются в различных областях промышленности: производстве полимеров, смол, а также являются исходными соединениями для получения промежуточных продуктов, используемых в производстве фармацевтических препаратов, пестицидов, парфюмерии, антиоксидантов [1]. Цикlopентадиен является фрагментом таких важных соединений, как металлоцены [2].

Дициклопентадиен может существовать в двух изомерных формах – эндо- и экзо-дициклопентадиен, рисунок 1(а). При температуре 150-170° дициклопентадиен разлагается на две молекулы ЦПД. Интересным является то, что экзо-изомер является более термодинамически выгодным (на 0.7 ккал/моль) [3], однако при повторной димеризации цикlopентадиена образуется преимущественно эндо-изомер в соотношении 99:1, как более кинетически выгодный продукт [4].

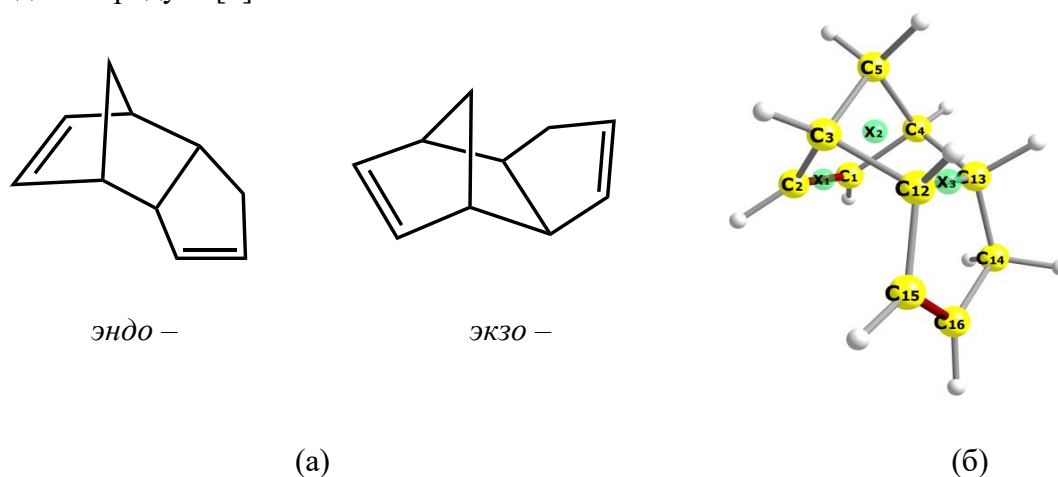


Рисунок 1. (а) Молекулы эндо- и экзо- дициклопентадиена; (б) нумерация атомов в молекуле; X_1, X_2, X_3 – мнимые атомы.

В данной работе было выполнено квантово-химическое (КХ) исследование структуры свободной молекулы дициклопентадиена при помощи теории функционала плотности DFT (функционал B3LYP) и теории возмущений (MP2) с базисным набором cc-pVTZ. Также был проведен электронографический (ГЭ) эксперимент и сопоставление полученной структуры с данными квантово-химических расчетов. Для эксперимента был куплен образец дициклопентадиена (97%, стабилизированный бутилгидрокситолуолом) фирмы MACKLIN, заявленный как экзо-форма. Совместный электронографический/масс-спектрометрический эксперимент выполнялся на комплексе аппаратуры ЭГ/МС при температуре эффузионной ячейки 268(3) К.

Относительные энергии форм ДЦПД, рассчитанные двумя методами, представлены в таблице 1. Согласно результатам квантово-химических расчетов, равновесный изомерный состав при температуре 298 К в большей степени должен быть представлен экзо-изомером.

Структурный анализ данных электронографического эксперимента выполнен при помощи программы UNEX [5]. Было использовано две модели (B3LYP и MP2), отличающиеся колебательными поправками, стартовыми геометриями и амплитудами. Набор стартовых амплитуд и поправки к межъядерным расстояниям рассчитаны при помощи программы

VibModule [6]. Для описания геометрии обеих форм ДЦПД были введены мнимые (dummy) атомы X1-X3, рисунок 1(б).

Таблица 1. Относительные энергии ΔE , свободная энергия Гиббса ΔG_{298} (ккал/моль) и соотношения изомеров дициклопентадиена.

	B3LYP/cc-pVTZ		MP2/cc-pVTZ	
	экзо-ДЦПД	эндо-ДЦПД	экзо-ДЦПД	эндо-ДЦПД
ΔE	0	1.14	0	0.54
ΔG_{298}	0	1.17	0	0.53
$X_{298}, \%$	88	12	72	28

Результаты обработки электронографического эксперимента показали, что в образце отсутствует экзо-форма, поэтому она исключена из дальнейшего рассмотрения: варьирование состава пара эндо–экзо привело к соотношению 98(3):2(3) мольн.%, а зависимость R_f имеет минимум вблизи 100% эндо-ДЦПД.

Геометрические параметры эндо-ДЦПД, полученные в результате расчетов квантовой химии и обработки результатов электронографического эксперимента, представлены в таблице 2.

Таблица 2. Основные геометрические параметры молекулы эндо-ДЦПД по данным КХ и ГЭ.

	КХ		ГЭ ^в	
	B3LYP/cc-pVTZ	MP2/cc-pVTZ	A ^а	B ^а
Межъядерные расстояния, Å				
r(C1-C2)	1.333	1.346	1.344(3)	1.345(3)
r(C2-C3)	1.516	1.507	1.520(3)	1.518(3)
r(C1-C4)	1.519	1.510	1.523(3)	1.521(3)
r(C3-C5)	1.546	1.539	1.550(3)	1.550(3)
r(C4-C5)	1.546	1.539	1.550(3)	1.550(3)
r(C3-C12)	1.578	1.570	1.582(3)	1.581(3)
r(C4-C13)	1.569	1.560	1.572(3)	1.572(3)
r(C12-C13)	1.570	1.562	1.573(3)	1.574(3)
r(C12-C15)	1.500	1.495	1.504(3)	1.506(3)
r(C13-C14)	1.548	1.542	1.552(3)	1.553(3)
r(C15-C16)	1.329	1.339	1.340(3)	1.338(3)
r(C14-C16)	1.508	1.504	1.511(3)	1.515(3)
Валентные углы, °				
a(C12-C15-C16)	112.6	112.4	111.1(8)	111.2(8)
a(C14-C16-C15)	113.0	112.7	114.6(9)	114.6(10)
a(C13-C14-C16)	104.1	104.1	103.0(6)	102.8(7)
a(C3-C12-C15)	118.2	116.3	117.1(12)	117.6(13)
a(C4-C13-C14)	118.0	116.3	117.5(13)	117.9(14)
a(X1-X2-C5)	127.3	127.8	127.7(1)	127.7(1)
a(X3-X2-C5)	119.1	119.7	119.6(1)	119.5(1)
a(X2-X3-C16)	123.8	121.5	123.2(4)	123.2(4)
Двугранные углы, °				
θ (C12-C15-C16-C14)	0.5	1.9	0.4(1) ^б	1.9(1) ^б
θ (C15-C16-C14-C13)	-0.8	-2.3	-0.7(1) ^б	-2.2(1) ^б
θ (C16-C14-C13-C12)	0.7	1.7	0.7(1) ^б	1.6(1) ^б
$R_f, \%$			2.5	2.6

^a А и Б – схемы варьирования с использованием стартовых моделей ВЗLYP и MP2 соответственно; ^b зависимые параметры; ^в погрешности для длин связей рассчитывались по формуле $\sqrt{((2.5\sigma_{\text{МНК}})^2 + (0.002r))^2}$, а для валентных и двугранных углов приведены $3\sigma_{\text{МНК}}$.

Анализ результатов обработки электронографического эксперимента показывает, что задача является устойчивой, поскольку геометрические параметры, полученные в результате обработки с моделями А и Б сходятся в пределах погрешности (таблица 2). Исключение составляет расстояние С14-С16 (0.004Å), оно связано с тем, что разница между исходными параметрами (в частности одинарными связями С-С) фиксировалась на уровне квантово-химических значений. Максимальная разница в величинах валентных углов наблюдается для С3-С12-С15 и С4-С13-С14 (0.4–0.5°). Также наблюдается небольшая разница в величинах двугранных углов плоского кольца С12-С15-С16-С14 и С15-С16-С14-С13 (1.5°). Фактор расогласования, R_f , в случае использования метода ВЗLYP на 0.1% меньше, чем для MP2 (2.5 и 2.6% соответственно, таблица 2).

В то же время, два квантово-химических подхода дают существенные отличия в геометрических параметрах. Наибольшие различия в расстояниях наблюдаются для двойных связей (0.01-0.013Å), для одинарных, прилежащих к расстоянию С1-С2 (0.009Å), а также для связей, соединяющих две молекулы мономера (0.009Å). Кроме того, наблюдается разница в валентных углах С3-С12-С15 (1.9°) и С4-С13-С14 (1.7°) и углах Х2-Х3-С16, характеризующих величину наклона плоского кольца (2.3°).

Результаты квантово-химических расчетов и обработки электронографического эксперимента находятся в неплохом согласии. Метод ВЗLYP занижает величины межъядерных расстояний для двойных связей на 0.011Å по сравнению с экспериментальными данными, а данные расчетов методом MP2 находятся в согласии с экспериментом в пределах 0.001Å. В случае одинарных связей оба метода занижают значения по сравнению с данными электронографии, причем метод MP2 занижает в большей степени (на 0.011-0.012Å), чем ВЗLYP (на 0.003-0.004Å). При сравнении величин валентных углов из квантовой химии и электронографии наблюдаются различия в валентных углах плоского кольца (1.1-1.9°), в углах С3-С12-С15 и С4-С13-С14 (1.1-1.6°). Кроме того, для валентного угла, характеризующего величину наклона плоского кольца (Х2-Х3-С16), теория возмущений дает более низкие значения по сравнению с электронографическими результатами, в то время как функционал ВЗLYP немного их завышает. Метод MP2 показывает небольшое нарушение плоскостности цикла С12-С13-С14-С16-С15.

На рисунке 2 приведены экспериментальные и теоретические интенсивности молекулярного рассеяния $sM(s)$ для двух расстояний от сопла до пленки, а также соответствующие разностные кривые $\Delta sM(s)$.

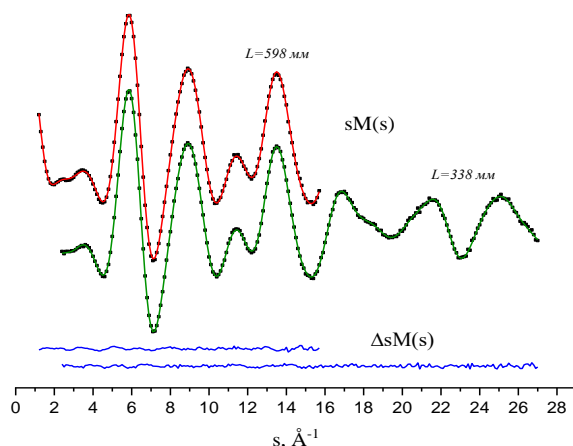


Рисунок 2. Экспериментальные (точки) и теоретические (красная и зеленая сплошные линии) интенсивности молекулярного рассеяния $sM(s)$ и разностные кривые $\Delta sM(s)$ (синие сплошные линии).

На рисунке 3 приведена экспериментальная и модельная функции радиального распределения $f(r)$. Наблюдается хорошее согласие между квантовой химией и экспериментом, фактор рассогласования составляет 2.5%.

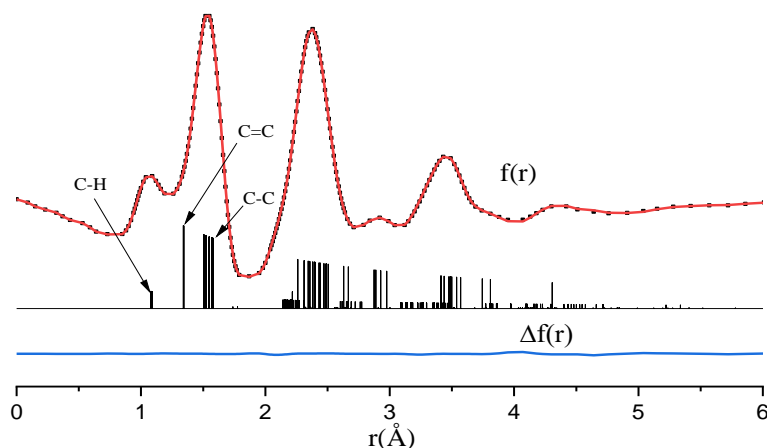


Рисунок 3. Функции радиального распределения $f(r)$, точки – эксперимент, линия – модель; $\Delta f(r)$ – разностная функция.

Таким образом, в данной работе впервые экспериментально изучено строение молекулы ДЦПД (эндо-изомера) в газовой фазе. Квантово-химические расчеты показали, что экзо-изомер является более термодинамически выгодным по сравнению с эндо-изомером. В то же время, результаты данных ЭГ/МС эксперимента свидетельствуют об отсутствии экзо-формы в паре, что объясняется невозможностью прямой конверсии между изомерами, а лишь через мономер, а кинетически более предпочтительным является эндо-ДЦПД [4]. Более того, была определена точка плавления образца, которая составила 33°C, соответствующая температуре плавления эндо-формы, в отличие от экзо-ДЦПД, 19°C [7], это свидетельствует о том, что конденсированная фаза представлена эндо-изомером, который в такой же форме переходит в пар.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 20-13-00359. ЭГ/МС эксперимент проводился на УНУ «ЭГ/МС» (рег. номер 501980) ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (<https://www.isuct.ru/departament/ckp/structure/ged-ms>)

Список литературы

1. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. – 2000. doi.org/10.1002/0471238961.0325031211050514.a01.pub2
2. J. Amer. Chem.Soc.. – 1952. – Т. 74. – №. 8. – С. 2125-2126. doi.org/10.1021/ja01128a527
3. Journal of Loss Prevention in the Process Industries. 44: 433–439. doi:10.1016/j.jlp.2016.10.015
4. Industrial & Engineering Chemistry Research. 58 (50): 22516–22525. doi:10.1021/acs.iecr.9b04018
5. Vishnevskiy Y V. 2019 UNEX version 1.6
6. J. Phys. Conf. Ser. 633 012076. doi:10.1088/1742-6596/633/1/012076
7. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM. 634 (1–3): 225–233. doi.org/10.1016/S0166-1280(03)00348-8

СТРОЕНИЕ И СПЕКТРЫ ТРИБРОМИДА ИТТРИЯ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

Наваркин И.С., Смирнов А.Н., Соломоник В.Г.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново

sol@isuct.ru

Бромиды редкоземельных элементов (БРЗЭ) представляют большой интерес для науки и техники как катализаторы, сцинтилляторы, преобразователи света, компоненты хемилюминесцентных систем и т. д. Надежные сведения о строении, спектрах и термохимических характеристиках молекул БРЗЭ необходимы при проектировании и оптимизации технологических процессов с участием газовой фазы этих соединений. К сожалению, имеющаяся в литературных источниках информация о свойствах молекул БРЗЭ крайне неполна и, как правило, очень неточна. Это объясняется как сложностью и дороговизной экспериментальных исследований БРЗЭ, так и неразработанностью теоретических подходов к достаточно точному описанию этих важных соединений. Затруднения, возникающие в теоретических исследованиях соединений редкоземельных элементов, обусловлены их сложным электронным строением, наличием низколежащих электронных состояний, проявлениями сильных корреляционных и релятивистских эффектов, сочетающихся с сильными электронно-колебательными взаимодействиями. Эти трудности усугубляются для соединений РЗЭ с атомами тяжелых элементов, в частности для бромидов.

Предметом исследования в данной работе явилась молекула трибромида иттрия, YBr_3 . Результаты предыдущих теоретических исследований этой молекулы обладают весьма невысокой точностью. Например, в недавних расчетах YBr_3 методом CCSD(T) [1] был использован лишь трехэкспонентный (TZ) набор базисных функций, неполнота которого, как известно [2], приводит к большим ошибкам, по величине сопоставимым с ошибками из-за неучета корреляционных вкладов от электронов, расположенных на внешних оболочках атомных остовов. Так, в монобромидах лантаноидов вклад CCSD(T)-корреляции $3d$ -электронов атома Br в величины межъядерных расстояний r_e , частот колебаний ω_e и энергий диссоциации D_0 составляет -0.009 \AA , 1.5 см^{-1} и 0.8 ккал/моль соответственно.

В работе [2] была развита составная вычислительная схема, позволяющая с достаточно высокой, «химической» точностью определять структурные, спектроскопические и термохимические характеристики молекул соединений лантаноидов, исходя из первых принципов (*ab initio*). Работоспособность и экономичность этой схемы была продемонстрирована в квантово-химических расчетах ряда молекул моногалогенидов и оксидов лантаноидов [2, 3]. Однако к многоатомным молекулам такой подход до сих пор не применялся. В данной работе мы впервые применили его в исследованиях молекулы трибромида иттрия.

В основу составной схемы мы положили вычисления методом связанных кластеров CCSD(T) в базисах TZ-, QZ- и 5Z-качества с последующей экстраполяцией результатов расчетов к пределу полного базисного набора (CBS). При этом была учтена корреляция $4spd$ - и $5s$ -электронов иттрия и $4sp$ -электронов брома, а 28-электронные остовы атомов иттрия и брома были замещены релятивистскими псевдопотенциалами (PP). Ошибка, внесенная в результаты этих расчетов остовными псевдопотенциалами, была устранена с помощью поправки $\Delta(\text{DK-PP})$, полученной из сопоставления полноэлектронных расчетов с релятивистским гамильтонианом Дугласа–Кролла–Гесса и расчетов с PP. Вклад корреляции остовных $3spd$ -электронов атомов брома (ΔCV) был учтен в CCSD(T) расчетах с TZ-базисом. Все описанные выше вычисления были проведены с помощью программного комплекса MOLPRO. Спин-орбитальные эффекты первого порядка (ΔSO1) на атомах иттрия и брома вычислены по справочным данным о тонкой структуре атомных спектров [4]. Вклад спин-орбитальных эффектов второго порядка (ΔSO2) был найден в хартри-фоковских расчетах по программе DIRAC с применением четырехкомпонентного релятивистского гамильтониана Дирака–Кулона.

Результаты вычислений представлены в таблице 1. Видно, что при расширении базиса вычисляемые молекулярные параметры плавно сходятся к CBS-пределу. Ошибка неполноты базиса TZ составляет -0.0077 \AA в r_e , 2.3 см^{-1} в частоте полносимметричного колебания ω_1 и 11.0 ккал/моль в энергии атомизации D_0 . Учет корреляции остовных электронов приводит к сокращению расстояния на 0.0064 \AA , увеличению частоты колебания ω_1 на 0.8 см^{-1} и увеличению энергии атомизации на 1.9 ккал/моль . Необходимо отметить, что каждая из этих поправок больше погрешности межъядерного расстояния $Y-Br$ в молекуле YBr_3 ($\pm 0.005 \text{ \AA}$), найденного в результате электронографического исследования газовой фазы YBr_3 [5].

Таблица 1. Вычисленные составным методом равновесное межъядерное расстояние r_e (\AA), частота полносимметричного колебания ω_1 (см^{-1}) и энергия атомизации D_0 (ккал/моль) молекулы YBr_3

		r_e	ω_1	D_0
CCSD(T)	TZ-PP	2.5937	203.1	315.3
	QZ-PP	2.5898	204.6	322.1
	5Z-PP	2.5877	205.0	324.4
	CBS	2.5860	205.4	326.3
ΔCV		-0.0064	0.8	1.9
$\Delta(DK - PP)$		-0.0003	0.1	0.8
$\Delta SO1$				-11.4
$\Delta SO2$		0.0002	-0.1	0.4
Итог		2.5795	206.2	317.9

Частоты колебаний молекулы YBr_3 (таблица 2) мы вычислили в приближении CCSD(T)/CBS, а ИК-интенсивности – в приближении CCSD(T)/TZ-PP. Полученный с этими частотами нулевой уровень энергии молекулы (ZPE) составляет 1.4 ккал/моль . Итоговая теоретическая величина энтальпии атомизации молекулы YBr_3 , $\Delta_{at}H^\circ(0 \text{ K}) = 316.5 \text{ ккал/моль}$, прекрасно согласуется с соответствующей экспериментальной величиной: $315.9 \pm 1.9 \text{ ккал/моль}$ [1, 6].

Таблица 2. Вычисленные методом CCSD(T) частоты ω_i колебаний (см^{-1}) и их интенсивности в инфракрасном спектре A_i (км/моль)

		ω_i	A_i
a_1'	ω_1	206.2	0
a_2''	ω_2	38.4	28
e'	ω_3	300.1	93
	ω_4	51.5	4

В электронографическом исследовании газообразного трибромида иттрия при температуре 1062 K [5] было определено эффективное термически-среднее расстояние $r_g(Y-Br) = 2.594(5) \text{ \AA}$ в молекуле YBr_3 . Непосредственное сравнение результатов наших расчетов равновесного межъядерного расстояния $r_e(Y-Br)$ в молекуле YBr_3 с экспериментальной величиной $r_g(Y-Br)$ невозможно, так как величина r_g включает в себя не только равновесное расстояние r_e , но и термические вклады от колебаний и вращений молекулы:

$$r_g = r_e + \Delta r^{\text{vib}} + \Delta r^{\text{rot}}.$$

Колебательную поправку Δr^{vib} мы вычислили в приближении CCSD(T)/TZ по колебательной теории возмущений второго порядка VPT2 с помощью программы CFOUR: $\Delta r^{\text{vib}} = 0.0152 \text{ \AA}$. Величина вращательного вклада Δr^{rot} была рассчитана по формуле (7) из статьи [7]: $\Delta r^{\text{rot}} = 0.0029 \text{ \AA}$. Учет колебательного и вращательного вкладов в эффективное расстояние $Y-$

Br дает теоретическую величину $r_g(\text{Y}-\text{Br}) = 2.5976 \text{ \AA}$, которая в пределах погрешности согласуется с экспериментальной величиной $2.594(5) \text{ \AA}$.

Единственным отличием способа вычислений, принятого в настоящей работе, от составной вычислительной схемы, использованной в предыдущей работе [2], является пренебрежение в наших расчетах эффектами электронной корреляции высших порядков. Прекрасное согласие результатов наших расчетов с экспериментальными данными показывает, что в молекуле YBr_3 эти эффекты незначительны. Таким образом, результаты нашего исследования показывают, что применение составного метода позволяет достичь очень высокой точности при неэмпирическом определении молекулярных параметров тригалогенидов редкоземельных элементов.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FZZW-2023-0010).

Список литературы

1. Осина Е.Л., Горохов Л.Н., Ковтун Д.М. Теплофиз. выс. темп. 2020, 58, 76.
2. Smirnov A.N., Solomonik V.G. J. Chem. Theory Comput. 2017, 13, 5240.
3. Smirnov A.N., Solomonik V.G. Chem. Phys. Lett. 2022, 806, 139980.
4. Kramida A., Ralchenko Yu., Reader J., NIST ASD Team. NIST Atomic Spectra Database, <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>.
5. Shlykov S.A., Oberhammer H. Book of abstracts of 24th Austin Symposium on Molecular Structure and Dynamics. Dallas, Texas, USA, 2012, p. 163.
6. База данных «Термические константы веществ», <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl>.
7. Solomonik V.G., Stanton J.F., Boggs J.E. J. Chem. Phys. 2005, 122, 094322.

DFT И TD DFT ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ И СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ДИБОРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ФТАЛОЦИАНИНОВ

Никитин И.А., Попков А.Д., Стужин П.А.

Ивановский Государственный Химико-Технологический Университет (ИГХТУ),

Россия, 153000, г. Иваново

E-mail: ivan.nikitin-15@yandex.ru

Макроциклические фталоцианиновые комплексы известны для большинства ионов металлов Периодической таблицы элементов Менделеева, а также для некоторых неметаллов, таких как кремний (IV) и фосфор (V). В отличие от всех других элементов атом бора (III) из-за малого ионного радиуса и склонности к тетраэдрической координации не может образовывать связи со всеми четырьмя пиррольными атомами азота макроцикла и для них характерно образование диборных комплексов [1]. В их составе каждый из двух атомов бора, соединенных оксо-мостиком, образует связи с двумя соседними пиррольными атомами азота и фтора в аксиальном положении (или другим анионным лигандом). Следует отметить, что два атома бора могут занимать в фталоцианиновом кольце как цис-, так и транс-положение (Рис.1). О получении оксо-диборного комплекса тетра-*трет*-бутил фталоцианина сообщалось в статье научной группы Brothers [2]. По мере развития этой области химии можно ожидать появления интересных применений комплексов с бором(III).

Целью настоящей работы было исследование молекулярной структуры и спектральных свойств трансoidной и цисoidной форм фталоцианинов в основном и возбужденном состояниях.

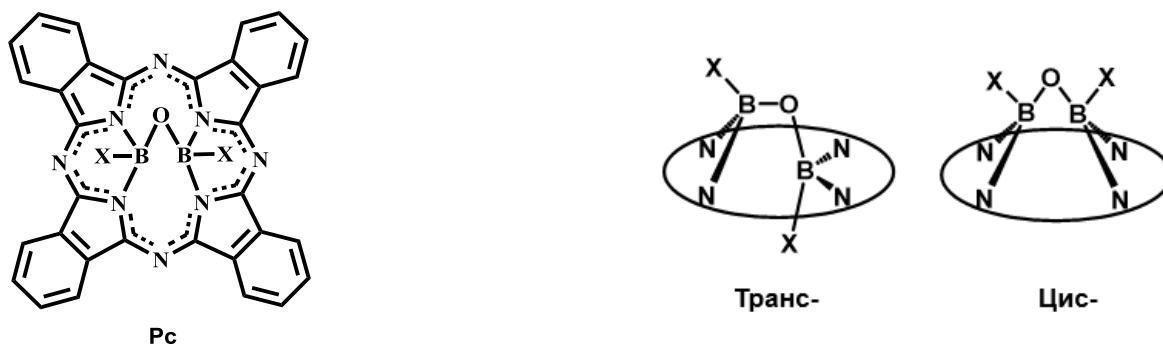


Рисунок 1. Структура диборного комплекса фталоцианина (Pc); вид цис- и транс-положения атомов бора.

В докладе будут представлены результаты исследования молекулярной структуры, спектрально-люминесцентных и фотофизических свойств диборного комплекса тетра-*трет*-бутил фталоцианина $[O(FB)_2Pc^{tBu}]$ в трансoidной форме [3] и его аналогов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 20-53-26004.

Список литературы

1. Brothers P.J. / J. Chem. Commun. – 2008. – №. 18. – P. 2090 – 2102.
2. Tay A.C., P.J. Brothers / J. Angewandte Chemie. – 2019. – V. 131 – P. 3089 – 3093.
3. Nikitin I.A. et al. / J. Coord. Chem. – 2024. – V. 77. №. 11 – P. 1236 – 1255.

ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ КРАУН-КОЛЬЦА И БЕНЗО-ГРУПП НА СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ЗАРЯДОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В МОЛЕКУЛАХ ЭФИРОВ 18-КРАУН-6, БЕНЗО-18-КРАУН-6 И ДИБЕНЗО-18-КРАУН-6

Никифорова С.О., Кованова М.А., Кузьмина И.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново
svetlana.perova.03@mail.ru

Краун-эфиры известны как эффективные макроциклические лиганды, способные с высокой селективностью связывать ионы металлов и нейтральные молекулы, включая их во внутреннюю полость своей кольцевидной молекулы. Это свойство лежит в основе их широкого практического применения в различных областях науки и промышленности [1-6]. Многие химические реакции, которые традиционно считались трудноосуществимыми или вообще невозможными, стали легкодоступными при использовании краун-эфиров. Объяснить это можно их уникальной способностью осуществлять перенос ионных реагентов из водной или твердой фазы в органическую и изменять состояние ионных пар в растворе. С появлением этих соединений химики получили инструмент для тонкого воздействия на состояние ионных пар, и, как следствие, на механизм реакций [7-9].

Целью настоящей работы является установление взаимного влияния краун-кольца и бензо-групп на структурные характеристики и зарядовое распределение в молекулах эфиров 18-краун-6 (18C6), бензо-18-краун-6 (b18C6) и дибензо-18-краун-6 (Db18C6). Для достижения поставленной цели проведено квантово-химическое исследование равновесных геометрических параметров молекул 18C6, b18C6, Db18C6, а также бензола в свободном состоянии. Рассчитаны межъядерные расстояния (r_e), величины валентных углов (φ_e), атомные заряды по Малликену (q_e). Равновесные оптимизированные структуры молекул краун-эфиров и бензола в свободном состоянии представлены на рисунке.

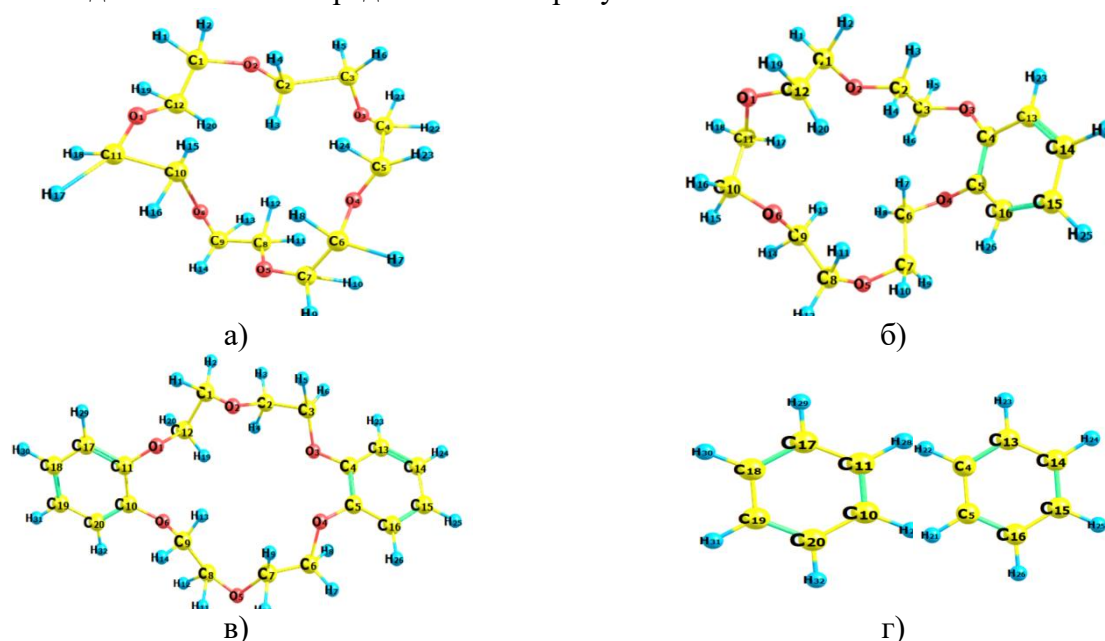


Рисунок. Равновесные оптимизированные структуры молекул эфиров 18C6 (а), b18C6 (б) и Db18C6 (в): свободное состояние, конфигурация C_i , а также ароматической системы (молекул бензола) в свободном состоянии (г).

Все квантово-химические расчеты выполнялись по программе HyperChem полуэмпирическим методом AM1, который является хорошо откалиброванным для описания органических молекул, в том числе, содержащих атомы кислорода [10,11]. Метод опирается на уравнения Рутана-Холла, являющиеся производными от уравнений Хартри-Фока-Рутана.

Проведенное нами исследование показало, что для всех перечисленных краун-эфиров наиболее устойчивой в свободном состоянии является конфигурация C_i (рис. (а-в)). Полученные результаты не противоречат выводам работ [12-16].

Установлено, что заряды на всех атомах углерода и кислорода в молекуле эфира 18-краун-6 и атомах углерода в молекуле бензола в свободном состоянии отрицательные. Переход от 18C6 к b18C6 и от 18C6 к Db18C6 приводит к смене знака зарядов на всех атомах углерода в местах присоединения ароматических систем. Переход от b18C6 к Db18C6 приводит к росту положительного заряда на атомах C5, C10 и C11 (рис. (б, в)), заряд на атоме C4 (рис. (б, в)) практически не изменяется. Заряды на остальных атомах углерода в исследуемых молекулах становятся чуть более или менее отрицательными. При переходе от 18C6 к b18C6 отрицательные заряды на атомах O3 и O4 (рис. (а, б)) уменьшаются, в то время как на остальных атомах кислорода увеличиваются (за исключением O5). При переходе от 18C6 к Db18C6 отрицательные заряды на всех атомах кислорода уменьшаются.

Переход от 18C6 к b18C6 и Db18C6 приводит к изменению межъядерных расстояний между атомами как в краун-кольце, так и в ароматических системах. Максимальные изменения те наблюдаются между атомами кислорода краун-кольца, наиболее приближенными к бензо-группам, атомами углерода краун-кольца в местах присоединения бензо-групп, а также атомами C-H в молекулах заместителей.

Введение бензо-групп в структуру эфиров 18C6 и b18C6 приводит к незначительному увеличению валентных углов O-C-C в местах присоединения заместителей, а также $\phi(C-C-O)$, находящихся на незначительных расстояниях от мест их присоединения (рис. (а, б)). Значения остальных валентных углов краун-кольца практически не изменяются. Также не наблюдается влияние краун-кольца на величины $\phi(C-C-C)$ в молекулах ароматической системы (рис. (г)).

Список литературы

1. Шарнин В.А., Усачева Т.Р., Кузьмина И.А. Гамов Г.А., Александрийский В.В. Комплексообразование в неводных средах: Сольватационный подход к описанию роли растворителя. М.: ЛЕНАНД, 2019.
2. J. Mol. Liq. 2019, 276, 78, doi:10.1016/j.molliq.2018.11.097.
3. Журн. неорг. химии 2018, 63(5), 655, doi:10.7868/S0044457X18050203.
4. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2015, LIX(4), 103.
5. Изв. вузов. Химия и хим. технология 2015, 58(6), 7.
6. Журн. общ. химии 2013, 83(3), 375.
7. Стинд Д.В., Ествуд Д.Л. Супрамолекулярная химия. М.: Наука, 2005.
8. Хираока М. Краун-соединения. М.: Мир, 1986.
9. J. Chem. Eng. Data 2011, 56(7), 3169.
10. Блатов В.А., Шевченко А.П., Пересыпкина Е.В. Полуэмпирические расчетные методы квантовой химии. Самара: Самарский университет, 2002.
11. Игнатов С.К. Квантовохимическое моделирование атомно-молекулярных процессов. Нижний Новгород: Нижегородский государственный университет имени Лобачевского, 2019.
12. Phys. Chem. Chem. Phys. 2010, 12(14), 3559. doi:10.1039/b924822f.
13. J. Am. Chem. Soc. 1984, 104(12) 3249. doi:10.1021/ja00376a001.
14. Журн. неорг. химии. 1986, 31, 318.
15. J. Amer. Chem. Soc. 1989, 111(6), 2152. doi:10.1021/ja00188a032.
16. Цивадзе А.Ю., Варнек А.А., Хуторский В.Е. Координационные соединения металлов с краун-лигандами. М.: Наука, 1991.

RedOx АКТИВНОСТЬ ЦИАНОКОБАЛАМИНА ОТ ПЕРЕФИРИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ

Осокин В.С., Кулёв В.А., Деревеньков И.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново
osokin.vladimir33@gmail.com

Витамин В12 (суанособаламин - CNCbl) необходим для жизнедеятельности любого теплокровного животного, в том числе человека. Единственным доступным природным источником данного витамина являются продукты животного происхождения. Среди растений содержащих витамин В12 известен лишь один вид лишайника, произрастающий на берегах острова Гренландии. Длительное отсутствие в пище CNCbl приводит к появлению таких заболеваний как анемия и малокровие. В особо тяжёлых формах данные заболевания могут привести к летальному исходу.

С химической точки зрения CNCbl (рис. 1) является производным такого тетрапиррольного макрогетероциклического соединения как коррин. Из литературы [1,2] известно, что катион кобальта, координированный в центральной полости CNCbl, за счёт стабилизирующей способности лиганда способен находиться в широком диапазоне степеней окисления от 0 до +3. Изучение механизмов протекания процессов изменения степени окисления кобальта и их стабилизации является интересной задачей как с практической так и теоретической точек зрения.

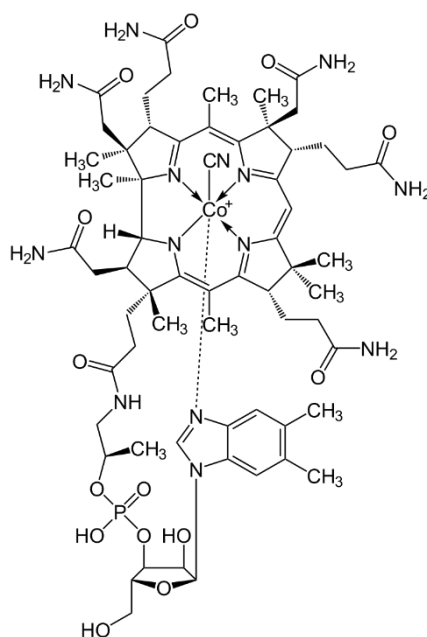


Рисунок 1 - Структурная формула цианокобаламина

В данной работе с использованием программы ORCA 5.0 методом DFT/M06L/def2-TZVP были оптимизированы структуры цианокобаламина, мезо-галогенированных (фтор, хлор, бром, йод) и их с-лактоновых и с-лактамных производных.

В ранее опубликованной работе [3] на основании констант образования было установлено, что при взаимодействии цианокобаламина с глутатионом (GSH) на первой стадии протекает процесс внешнесферной координации GSH на молекуле CNCbl. При этом происходит донирование электронной плотности с занятой орбитали глутатиона на свободную орбиталь кобаламина. Что приводит к разрыхлению связи Co–DMBI и переходу CNCbl в base-off форму. В результате чего ион кобальта теряет один лиганд в виде диметилбензимидазола и становится координационно ненасыщенным. За счёт образовавшейся структуры молекула глутатиона способна встраиваться в координационную полость иона кобальта и приводит к про-

теканью процесса восстановительного элиминирования и переходу иона кобальта из состояния Co^{+3} в Co^{+2} .

По результатам расчётов было установлено, что скорость первой стадии - образования внешнесферного комплекса, определяется разностью энергий HOMO GSH и LUMO CNCbl. Поскольку энергия HOMO GSH является постоянной для сравнения скорости протекания процесса образования комплекса, были взяты собственные значения энергий LUMO кобаламинов, которые представлены на рисунке 2 в зависимости от структуры. Значения энергии приведены для структур в следующем порядке CNCbl, F-CNCbl, I-CNCbl, Cl-CNCbl, Br-CNCbl, CNCbl c-lactone, I-CNCbl c-lactone, CNCbl c-lactam, Br-CNCbl c-lactone, Cl-CNCbl c-lactone, F-CNCbl c-lactam, I-CNCbl c-lactam, Cl-CNCbl c-lactam, Br-CNCbl c-lactam и F-CNCbl c-lactone.

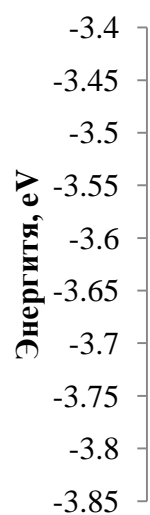


Рисунок 2 – Зависимость значения энергий LUMO от структуры кобаламинов

Из зависимости (рис. 2) видно, что наибольшей активностью в процессе образования внешнесферного комплекса является производное CNCbl содержащее атом фтора по 10-мезо положению и с-лактон. Данный факт можно объяснить сильным электроноакцепторным эффектом атома фтора и лактонного цикла, что приводит к понижению энергии LUMO всей молекулы.

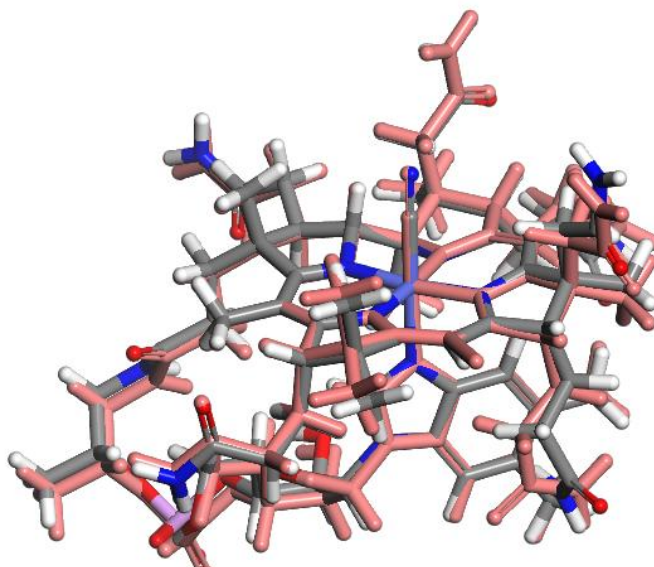


Рисунок 3 – Наложенные оптимизированные структуры CNCbl (серый) и Br-CNCbl (розовый)

Безлактонные и лактамные кобаламины в разы медленнее других, поскольку для них наблюдается сильное искажение макроцикла, как показано на рисунке 3. При этом, чем более массивным является атом галогена, тем сильнее происходит искажение макроцикла и смещение пиррольных колец. В результате чего снижаются стерические затруднения для подхода молекулы глутатиона, что также приводит к ускорению процесса. Кроме того, одновременно наличие в структуре CNCbl галогена и лактона ускоряет реакцию сильнее, по сравнению с только галогенированным производным. Все выше описанные выводы подтверждены эмпирическими данными.

На основании полученной корреляции были спрогнозированы активности образования комплексов для ранее неисследованных процессов с участием других производных цианокобаламина.

Список литературы

1. ChemElectroChem. 2021, 18, 3567, doi: 10.1002/celec.202100970.
2. J. Chem. Theory Comput. 2011, 7, 5, 1541–1551, doi: org/10.1021/ct200065s.
3. J.P.P. 2024, doi: 10.1142/S1088424624500378.

СИНТЕЗ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ОКСАЗОЛО[5,4-*b*]ПИРИДИНА

Паламарчук И.В., Кулаков И.В.

Школа естественных наук, Тюменский государственный университет, Тюмень
i.v.palamarchuk@utmn.ru

Одной из ключевых задач современной органической химии является поиск новых соединений с практически полезными свойствами, включая комплексообразующие и люминесцентные. Недавние исследования показали, что производные 3-амино-4-арил-пиридин-2(1*H*)-онов проявляют люминесцентные свойства, что делает их перспективными кандидатами для использования в качестве эффективных люминофоров. Эти соединения, содержащие аминокислотные фрагменты, также ценны в качестве "строительных блоков" для синтеза пептидомиметиков [1,2] и других биологически активных веществ. 3-Амино-4-арил-пиридин-2(1*H*)-оны демонстрируют высокий квантовый выход света в синей области видимого спектра ($\Phi_f=0,76$) [3,4], что делает их привлекательными кандидатами для использования в качестве биомаркеров в различных медицинских и биохимических исследованиях.

С целью получения нового класса люминофоров на основе 3-аминопиридин-2(1*H*)-она, нами изучены новые примеры реакции циклизации указанных производных в оксазоло[5,4-*b*]пиридина под действием избытка (5 экв.) циклических ангидридов дикарбоновых кислот (Схема 1).

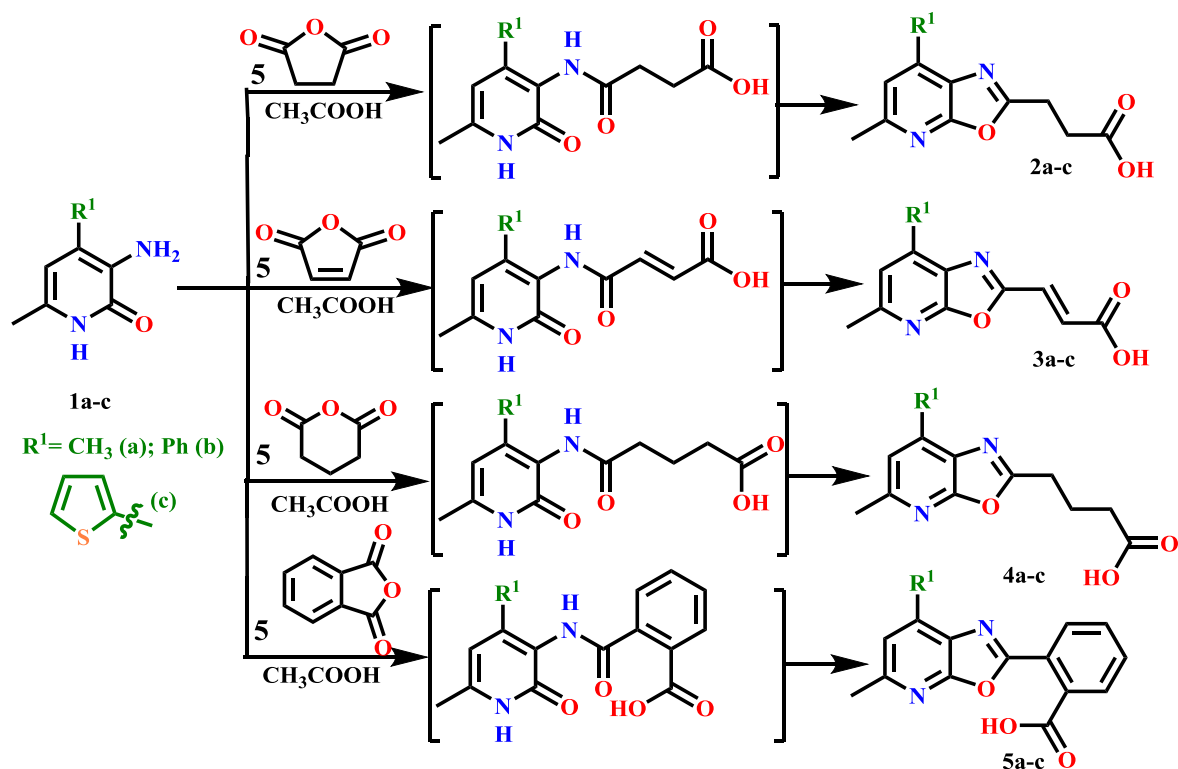


Схема 1. Реакция циклизации 3-аминопиридонов **1a-c** в соответствующие производные оксазоло[5,4-*b*]пиридина **2-5a-c**

Строение синтезированных соединений подтверждено данными ИК-, ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Следует отметить, что ранее все описанные нами успешные попытки провести циклизацию амидов на основе 3-аминопиридонов, заключались в применении оксихлорида фосфора [5-6].

Таким образом, обнаруженная нами реакция между 3-аминопиридоном и ангидридами дикарбоновой кислоты приводит к одностадийной циклизации в оксазоло[5,4-*b*]пиридин-2-ил-5-аминопиридин-3-ил-2-карбоновой кислоты **2-5a-c** с кислотным карбоксильным линкером.

Поскольку полученные 3-(5-метил-7-оксазоло[5,4-*b*]пиридин-2-ил)карбоновые кислоты **2-5a-c** представляют интерес как потенциальные люминофоры, нами были записаны их спектры поглощения и флуоресценции.

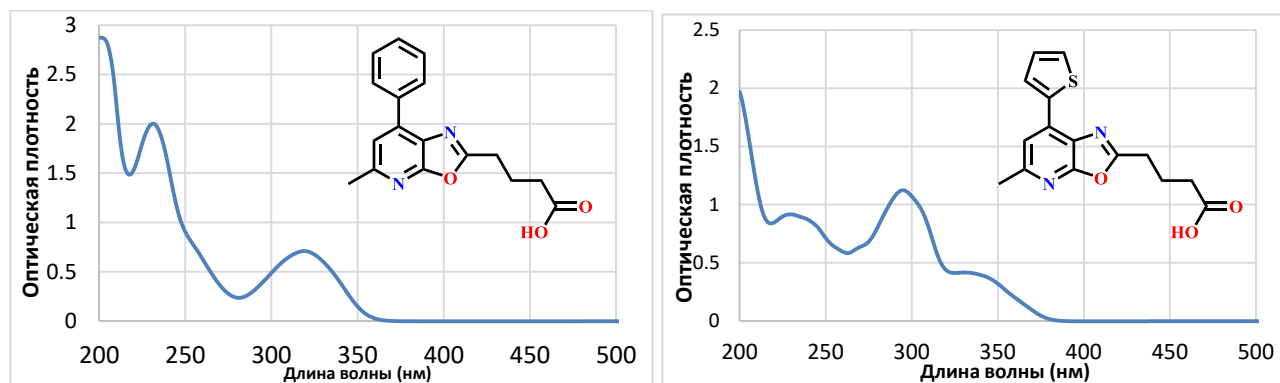


Рисунок 1. Спектры поглощения соединений **4b** и **4c**

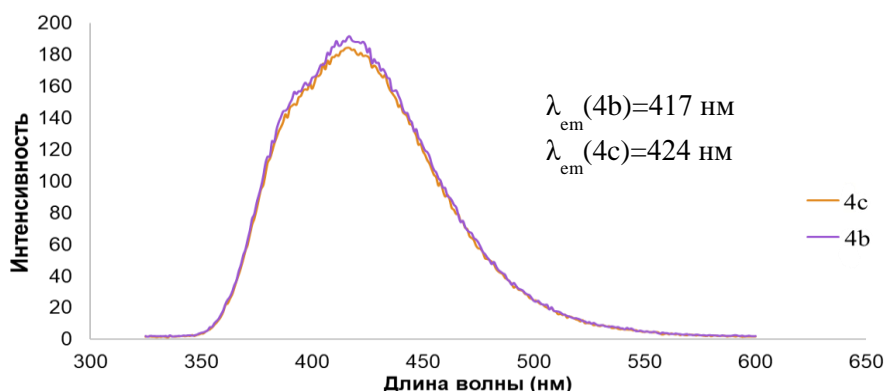


Рисунок 2. Спектры испускания соединений **4b** и **4c**

В спектрах поглощения на рисунке 1 можно выделить максимумы поглощения:

- ❖ Соединение **4b** имеет максимумы, соответствующие $n \rightarrow \sigma^*$ -переходу гидроксильной группы в области 225 нм, в области 230 нм - $\pi \rightarrow \pi^*$ переходу фенильного радикала, а в диапазоне 300-350 нм - переходам $n \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ аминопиридинового фрагмента.
- ❖ Соединение **4c** имеет максимумы, соответствующие $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу тиафенового радикала в области 230 нм, а в области 290 нм из-за усиленного воздействия тиафенового радикала на аминопиридиновый фрагмент проявляется $\pi \rightarrow \pi^*$ переход группы C=O.
- ❖ Спектры испускания на рисунке 2 имеют максимумы 417 нм (**4b**) и 424 нм (**4c**).

Таким образом, проведенная нами реакция ацилирования 3-аминопиридонов ангидридами дикарбоновых кислот показала, что образующиеся на первой стадии реакции моноамиды далее под действием избытка ангидрида подвергаются внутримолекулярной циклизации с образованием оксазоло[5,4-*b*]пиридинов **2-5a-c**. Присутствие карбоксильных линкеров в структурах **2-5a-c** не только позволит повысить растворимость соединений в воде для возможных биологических исследований, но и проводить различные химические модификации

структуры. Кроме того, обнаруженная высокая флуоресценция конденсированного оксазо-ло[5,4-*b*]пиридинового фрагмента [7] в сочетании с кислотным линкером позволит использовать эти производные в качестве возможных биомаркеров и люминесцентных красителей.

*Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда № 24-23-00472 “Разработка методов получения и практического применения новых производных би-соксазо[5,4-*b*]пиридина, обладающих потенциальной люминесцентной, комплексообразующей и каталитической активностью”, <https://rscf.ru/en/project/24-23-00472/>.*

Список литературы:

1. Lenci E., Trabocchi A. Chem. Soc. Rev. 2020, 49, 3262, doi:10.1039/d0cs00102c.
2. Zhang Y., Pike A. Bioorg. Med. Chem. Lett. 2021, 38, 127849, doi:10.1016/j.bmcl.2021.1278.
3. Shatsauskas A.L., Abramov A.A., Chernenko S.A., Kostyuchenko A.S. Fisyuk A.S. Synthesis 2020, 52, 227, doi:10.1055/s-0039-1690231.
4. Shatsauskas A., Shatalin Yu., Shubina V., Zablotetskii Yu., Chernenko S., Samsonenko A., Kostyuchenko A., Fisyuk A. Dyes Pigm. 2021, 187, 109072.
5. Palamarchuk I.V., Matsukevich M.V., Kulakov I.V., Seilkhanov T.M., Fisyuk A.S. Chemistry of Heterocyclic Compounds., 2019, 55(8), 788-791, doi:10.1007/s10593-019-02537-y.
6. Shatsauskas A.L., Abramov A.A., Saibulina E.R., Palamarchuk I.V., Kulakov I.V., Fisyuk, A.S. 2017, 53, 186–191, doi:10.1007/s10593-017-2038-4.
7. Mac M., Baran W., Uchacz T., Baran B., Suder M., & Leśniewski S. J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2007,192, 188

СТРОЕНИЕ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ПИРИДО[1,2-а]ПИРИМИДИНОВЫХ СИСТЕМ

И.В.Ивлиева(Перетокина), А.А. Мещерякова, Л.М. Бабков, В.В.Сорокин

Саратовский государственный университет, им. Н.Г. Чернышевского

E-mail: Irine09@yandex.ru

Пиридо[1,2-а]пиримидиновые системы обладают широким спектром биологической и фармакологической активности. Исследуемый образец пиридо[1,2-а]пиримидиновых систем получен нами методом синтеза путём одностадийной трехкомпонентной реакции аминопиридина, малононитрила и ароматических альдегидов. изомерных 4-амино-2-арил-6Н-пиридо[1,2-а]пиримидин-3-карбонитрилов (1a, 2a, 3a) и их незациклизованных форм 2-(арил(пиридин-2-иламино)метил)малонитрилов (1b, 2b, 3b) [1].

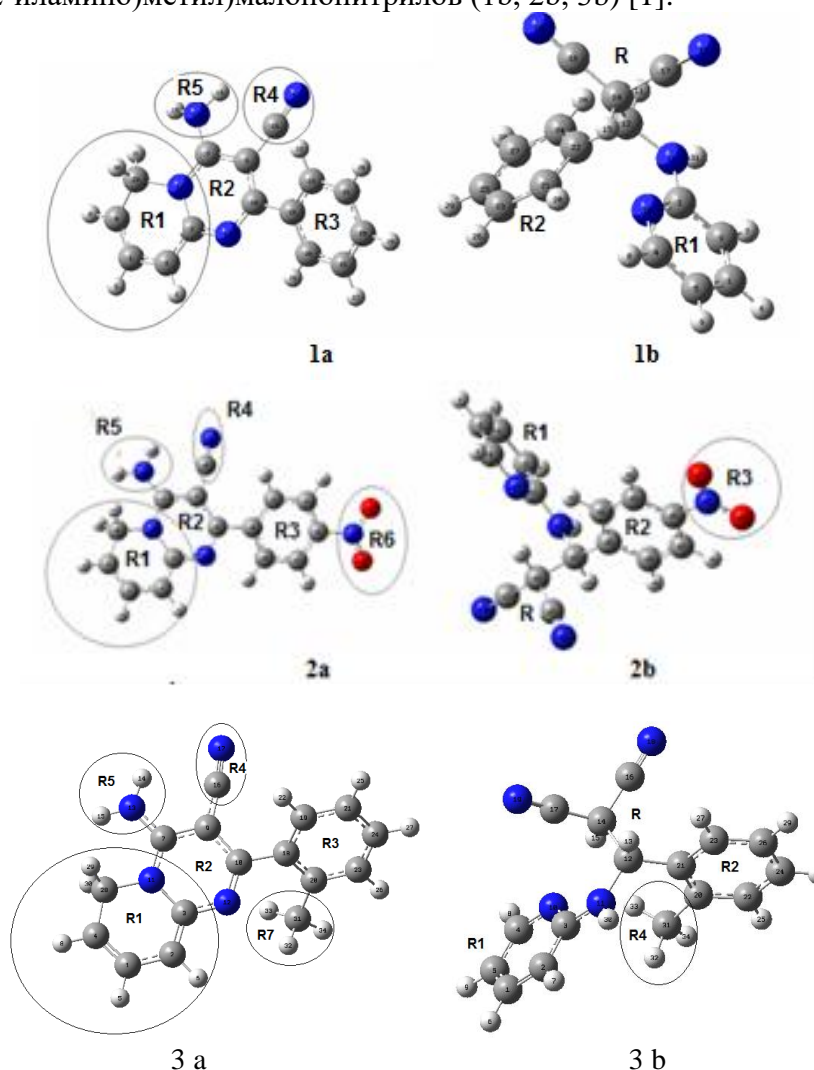


Рис. 1. Геометрическое строение молекул

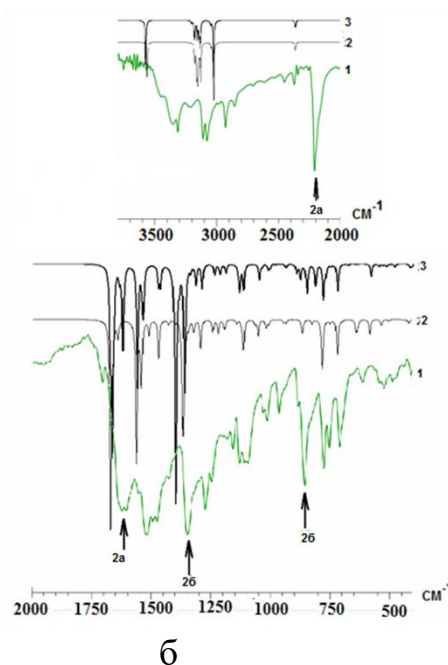
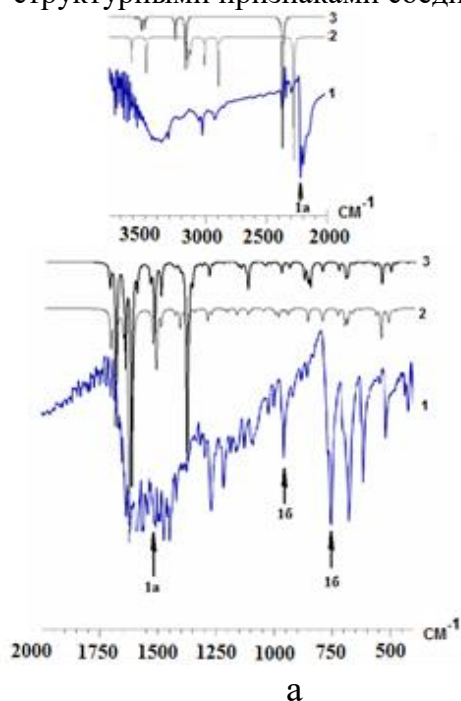
Методом теории функционала плотности B3LYP/6-31g(d) [2,3], реализованным в программном пакете GAUSSIAN'03 [4] проведено моделирование геометрической структуры и ИК спектров соединений в гармоническом приближении. Масштабирование частот не проводилось. моделирование геометрической структуры и ИК спектров соединений в гармоническом приближении. Масштабирование частот не проводилось. Рассчитаны геометрические параметры молекул 2-(фенил(пиридин-2-иламино)метил)-малонитрила(1a), 4-амино-2-фенил-6Н-пиридо[1,2-а]пиримидин-3-карбонитрила (1b), 2-(4-нитрофенил(пиридин-2-

иламино)метил)-малонитрила (2a) и 4-амино-2-(4-нитрофенил)-6Н-пирамин-3-карбонитрила (2b), 4-амино-2-арил-6Н-пиридо[1,2-а]пиримидин-3-карбонитрилов (3a) и форм 2-(арил(пиридин-2-иламино)метил)малонитрилов (3b).

Рассчитаны геометрические параметры исследуемых соединений. Их строение дано на рис.1 (атомы О выделены красным, С - серым цветом). Интерпретированы ИК спектры смесей соединений и установлено наличие этих соединений в смеси.

В частности, интенсивным полосам 2222 и 1543 см⁻¹ измеренного спектра (рис.2a) соответствуют колебания связи QR4(C≡N) и кольца: βR3(CCH), QR3(CC) - с рассчитанными частотами 2995 и 1558 см⁻¹ соединения 1a, а полосам 959 и 754 см⁻¹ – колебания колец R1 и R3 с рассчитанными частотами 955 и 780 см⁻¹ соединения 1б. Интенсивным полосам 2208 и 1605 см⁻¹ измеренного спектра (рис.2б) соответствуют колебания QR4(C≡N), QR2R4(CC) и QR3(NO), QR2(CC), βR2(CCH), βR2R(CCH) с рассчитанными частотами 2295 и 1621 см⁻¹ соединения 2a, а полосам 1348 и 856 см⁻¹ - колебания колец R1 с рассчитанными частотами 1361 и 851 см⁻¹ соединения 2б. Перечисленные полосы измеренных ИКС являются спектрально-структурными признаками соединений смеси.

Интенсивным полосам 2205 см⁻¹ измеренного спектра (рис.2) соответствуют колебания связей QR4(C≡N) и QR2R4(CC) - с рассчитанной частотой 2205 соединения I, а полосе 1648 и – плоские деформационные колебания группы R5 соединения I с рассчитанной частотой 1614 см⁻¹ соединения I. Интенсивным полосам 2205 см⁻¹ измеренного спектра (рис.2) соответствуют колебания связей QR4(C≡N) и QR2R4(CC) - с рассчитанной частотой 22051 соединения I, а полосе 1648 и – плоские деформационные колебания группы R5 соединения I с рассчитанной частотой 1614 см⁻¹ соединения I. Интенсивной полосе 1313 см⁻¹ измеренного спектра соответствуют неплоские колебания группы R с рассчитанной частотой 1344 см⁻¹ соединения II, а полосам 795 см⁻¹ - неплоские колебания кольца R1 с рассчитанной частотой 779 см⁻¹ соединения II. Перечисленные полосы измеренных ИКС являются спектрально-структурными признаками соединений смеси.



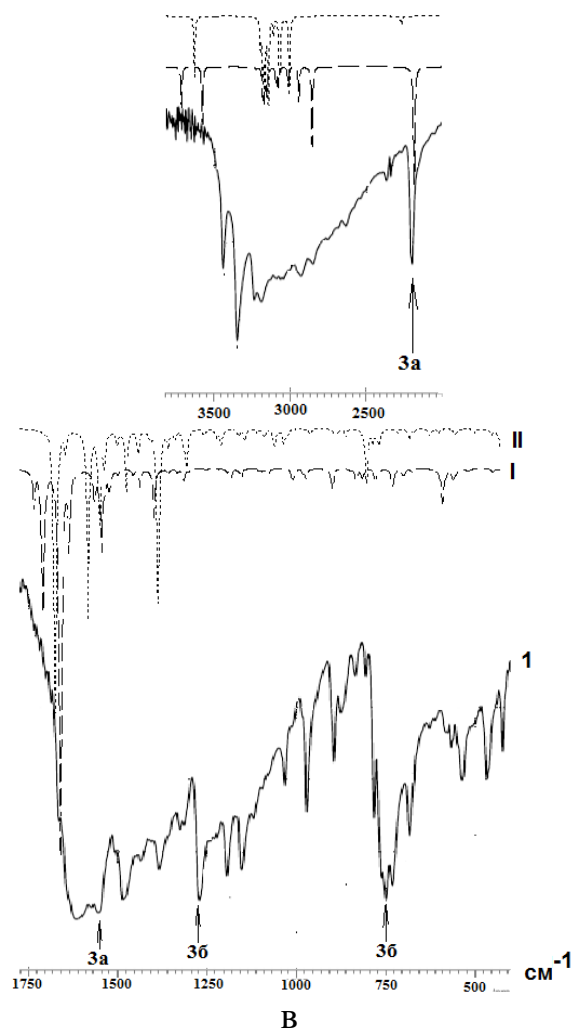


Рис.2. ИК спектры: экспериментальный (1, смесь соединений 1а, 1б) и теоретические (2, молекула 1а,1) и (3, молекула 1б) (а) и экспериментальный (1, смесь соединений 2а, 2б) и теоретические (2, молекула 2а) и (3, молекула 2б) (б), экспериментальный (1, смесь соединений 3а, 3б) и теоретические (2, молекула 3а) и (3, молекула 3б) (б)

Таким образом, установлена структура соединений, составляющих смеси исследуемых веществ и рассчитаны их ИК спектры. Подтверждено их наличие в смеси, установлена их идентификация по спектрально-структурными признаками. Дана интерпретация измеренных ИК спектров.

Библиографический список

- 1 Ивонин М. А., Тюлькина И. Р., Мещерякова А. А., Бурыгин Г. Л., Сорокин В. В.. Трехкомпонентный синтез новых аминокцианов ряда пиридопиримидина Химия биологически активных веществ. 2019. Р. 134-135.
2. Кон В. Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности// УФН. 2002, Т.172, №3. С. 336–348.
3. Попл Дж. А. Квантово – химические модели// УФН. 2002, Т.172, №3. С. 349–356.
4. Frisch J., Trucks G.W., Schlegel H.B. Gaussian03, Revision B.03; Gaussian, Inc., Pittsburgh PA. 2003. 302 p.

ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПИРИДОКСАЛЬ-5'-ФОСФАТ 1Н-ТЕТРАЗОЛИЛ-5-ГИДРАЗОНА И ЕГО КОМПЛЕКСОВ С ИОНАМИ Cd(II) И Ga(III)

Петрова У.А., Князева А.А., Завалишин М.Н., Ерошин А.В., Жабанов Ю.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново
petrowa.ulya2015@yandex.ru

Исследователи проявляют большой интерес к обнаружению и идентификации ионов металлов в растворе, поскольку они играют важную роль в биологической, промышленной и экологической деятельности. В частности, соединения кадмия и галлия широко используются в промышленности и медицине, в связи с чем интересно изучить геометрическое строение и спектральные свойства рассматриваемого далее флуоресцентного индикатора на ионы Cd^{2+} и Ga^{3+} в растворе.

В данной работе был исследован гидразон пиридоксаль-5'-фосфата и 5-гидразинил-1Н-тетразола (**1**), а также его комплексы с ионами Cd^{2+} и Ga^{3+} .

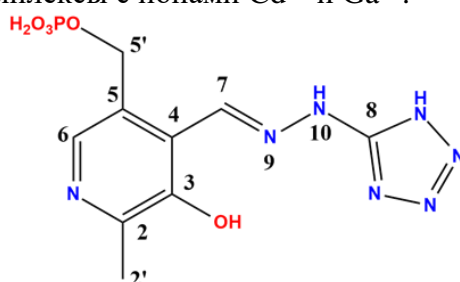


Рисунок 1. Молекулярная структура соединения **1**

Оптимизация геометрии **1** и его металлокомплексов с Ga и Cd с последующим расчетом гармонических колебаний была проведена с помощью программного пакета Gaussian09 методом DFT (функционал B3LYP) с базисным набором def2-TZVP. Для предсказания теоретических химических сдвигов были проведены расчеты констант экранирования ЯМР (GIAO) для **1** и стандартов (бензол, метанол). Электронные спектры поглощения моделировались с использованием подхода TDDFT. Число возбужденных состояний составило 30. Для учета эффектов сольватации (ДМСО) была применена модель поляризуемого континуума (PCM). Предварительный конформационный поиск **1** проводился с использованием метода GFN2-xTB, реализованного в программе CREST. Модели молекул и формы орбиталей были визуализированы с помощью программы Chemcraft.

Было установлено сосуществование трех конформеров (**1a**, **1б** и **1в**, рисунок 2) в газовой фазе при 298 К. Поскольку смоделированные электронные спектры поглощения **1a**, **1б** и **1в** похожи друг на друга (рисунок 3), были проведены расчеты констант экранирования ЯМР (GIAO), чтобы сделать выводы о конформационном предпочтении в растворе. Сравнив расчетные и экспериментальные ^1H ЯМР сдвиги (Таблица 1), можно сделать вывод, что конформер **1в** является предпочтительным в растворе.

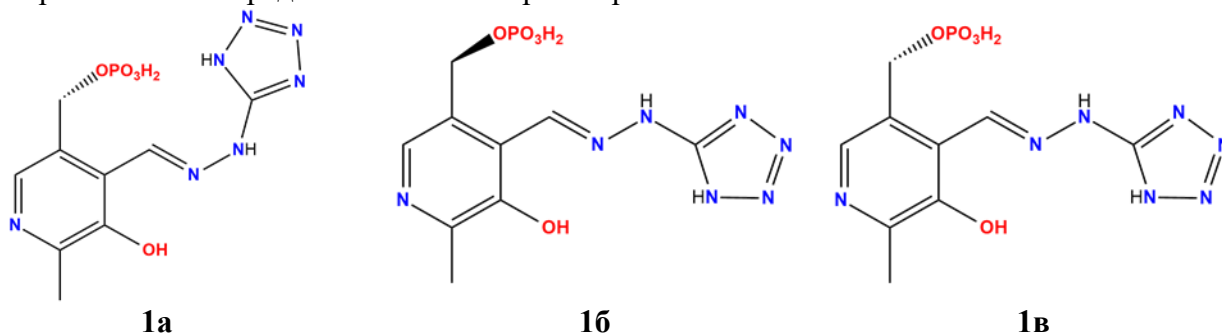


Рисунок 2. Молекулярные структуры конформеров **1**

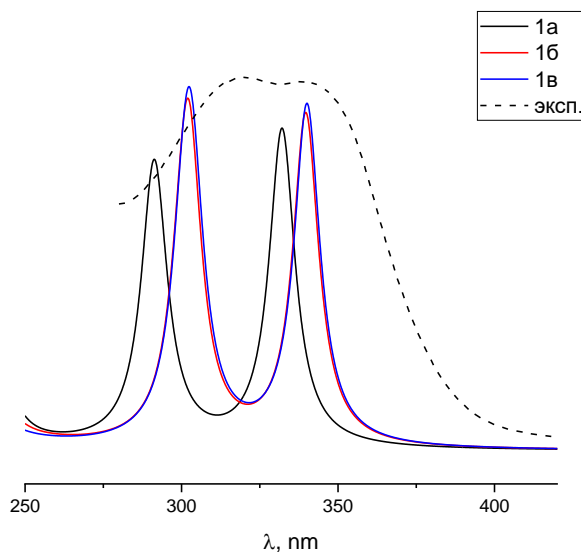


Рисунок 3. Смоделированные и экспериментальный электронные спектры поглощения **1a**, **1б** и **1в**

Таблица 1. Расчетные и экспериментальные ^1H ЯМР химические сдвиги

Атом	δ_{exp} , ppm	δ_{calc} , ppm		
		1a	1б	1в
H6	8.02	8.048	8.067	7.946
H7	8.51	8.756	9.575	8.352
H2'	2.45	2.171	2.197	2.191
H5'	5.1	4.865	4.8435	4.779
MAE ¹ :		0.230	0.450	0.203

¹ Средняя абсолютная ошибка

Конформационный переход от **1a** к **1в** осуществляется путем вращения вокруг связи C7-N9-N10-C8 (нумерация атомов приведена на рисунке 1). Структуры **1б** и **1в** отличаются ориентацией фосфатной группы. Барьеры конформационных переходов составляют около 7 ккал/моль.

Пик при 340 нм в смоделированном электронном спектре поглощения (рисунок 3) соответствует электронным переходам с высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) на низшую свободную молекулярную орбиталь (НСМО). Формы граничных молекулярных орбиталей для **1a**, **1б** и **1в** представлены на рисунке 4.

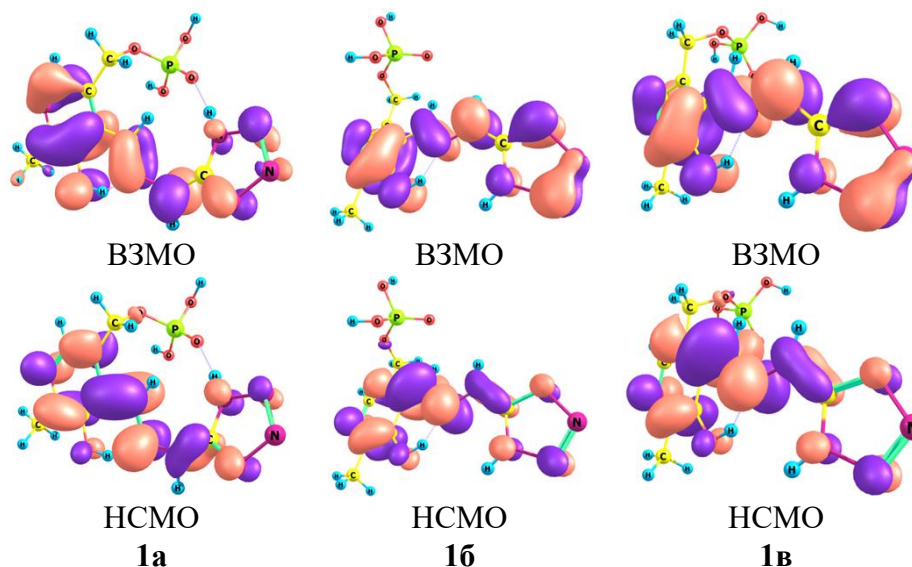


Рисунок 4. Формы граничных молекулярных орбиталей **1a**, **1b** и **1v**

Согласно экспериментальным данным, соединение **1** может образовывать два комплекса с Ga^{3+} и один хелатный комплекс с Cd^{2+} . Мы предположили существование нескольких форм комплексов с Ga^{3+} и Cd^{2+} (рисунок 5): 2 типа хелатных комплексов с (**2a** и **3a**) и без (**2b** и **3b**) замещения водорода, а также комплекс с Ga, где металл координирован атомом кислорода фосфатной группы (**2b**).

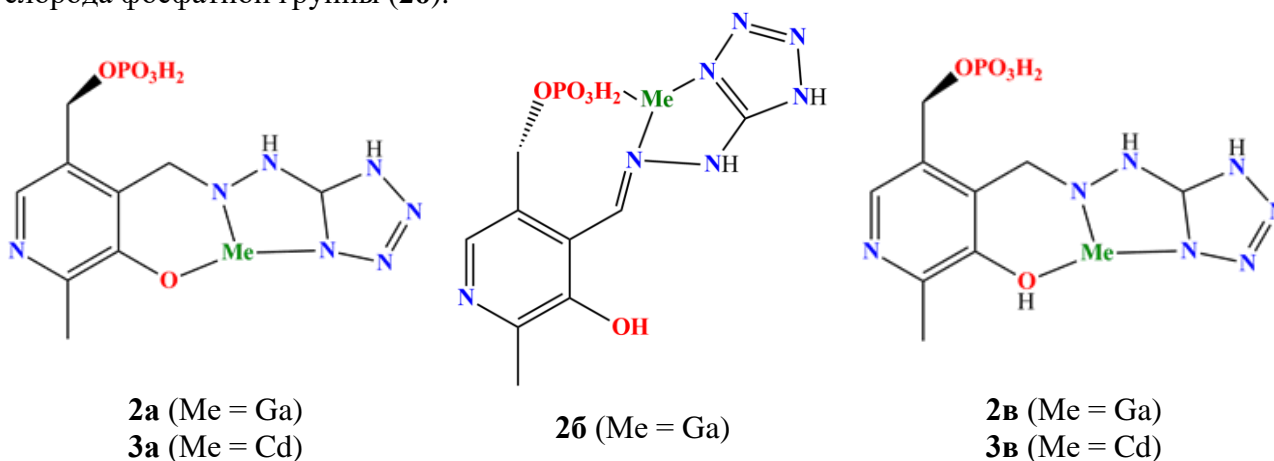


Рисунок 5. Молекулярные структуры комплексов

Смоделированные электронные спектры поглощения **2a**, **2b** и **2b** показаны на рисунке 6. Можно предположить, что в экспериментальных условиях может существовать любой из представленных галлиевых комплексов.

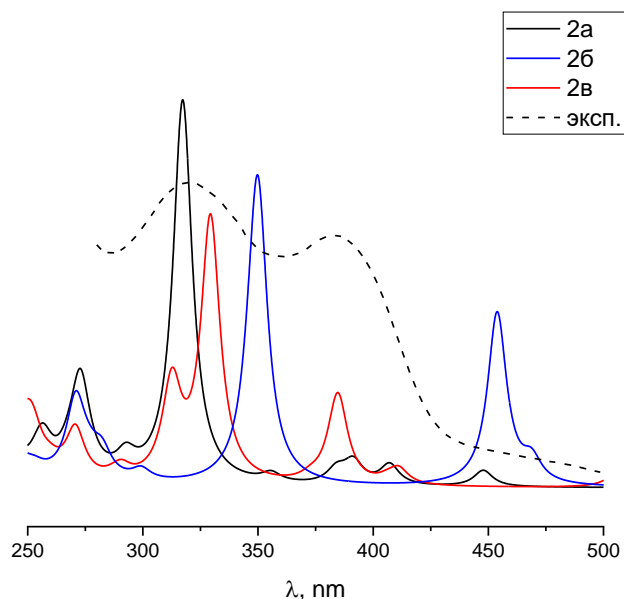


Рисунок 6. Смоделированные электронные спектры поглощения **2a**, **2b** и **2v**

В случае комплекса **3v** смоделированный электронный спектр поглощения (рисунок 7) не описывает экспериментальные данные должным образом, в отличие от **3a**. Кроме того, была проверена возможность образования комплекса 1:2 (**3г**), где один атом металла координирует два лиганда. Смоделированный спектр комплекса **3г** противоречит экспериментальным данным, что может быть рассмотрено как подтверждение существования комплекса 1:1 (**3a**).

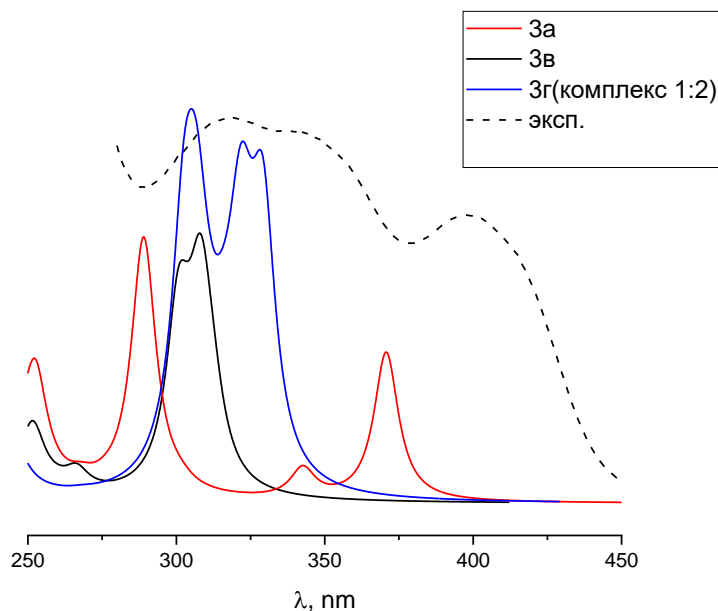


Рисунок 7. Смоделированные электронные спектры поглощения **3a**, **3v** и **3г**

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FZZW-2023-0008)

ПРЕДСКАЗАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ФТАЛОЦИАНИНОВ

Кулёв В.А., Печникова Н.Л., Агеева Т.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново
slava.kulev@mail.ru

Тетрапиррольные макрогетероциклические соединения способны координировать и удерживать в своей центральной полости различные катионы металлов, которых на сегодняшний день насчитывается уже более 70. Наиболее прочно удерживаются катионы переходных металлов, а благодаря их высокой каталитической активности, получаемые соединения находят широкое применение в качестве различных катализаторов в химических превращениях. Самыми стабильными и синтетически доступными являются различные по структуре фталоцианинаты металлов.

На сегодняшний день более 90% всех получаемых химических продуктов проходят, по крайней мере, одну каталитическую стадию в своем производстве [1]. При этом гетерогенный катализ исторически первым получил широкое промышленное применение и до сих пор используется в 75% случаях всех каталитических процессов в промышленности [2]. По этой причине разработка и исследование новых каталитически активных материалов является актуальной и востребованной отраслью науки.

Получение реальных образцов материалов зачастую является достаточно трудоёмким процессом, требующим как больших материальных, так и временных затрат. По этой причине теоретическое предсказание каталитической активности получаемых материалов даст большой толчок в разработке новых высокоэффективных катализаторов.

В предыдущих работах [3-5] нами была исследована каталитическая активность тетра- (**MPc4**) и октакарбоксизамещённых (**MPc8**) фталоцианинатов переходных металлов первого ряда и супрамолекулярных структур на их основе в реакциях окисления 4-*трет*-бутилпирокатехина кислородом воздуха и электровосстановления кислорода. Данные процессы были использованы в качестве модельных, а их результаты стали ориентиром для настоящих исследований.

В ходе данной работы были построены и оптимизированы структуры комплексов металлофталоцианинов с молекулярным кислородом. Моделирование проводили в программе ORCA 5.0.4 методом DFT с использованием *meta*-GGA функционала M06L, который предназначен для обработки переходных металлов, неорганических и металлоорганических соединений, базисного набора def2-TZVP с вспомогательным базисным набором def2/J и поправкой на диффузионные взаимодействия D3zero. Все исследуемые структуры имели схожее строение, которое показано на рисунке 1 на примере тетракарбоксифталоцианината кобальта.

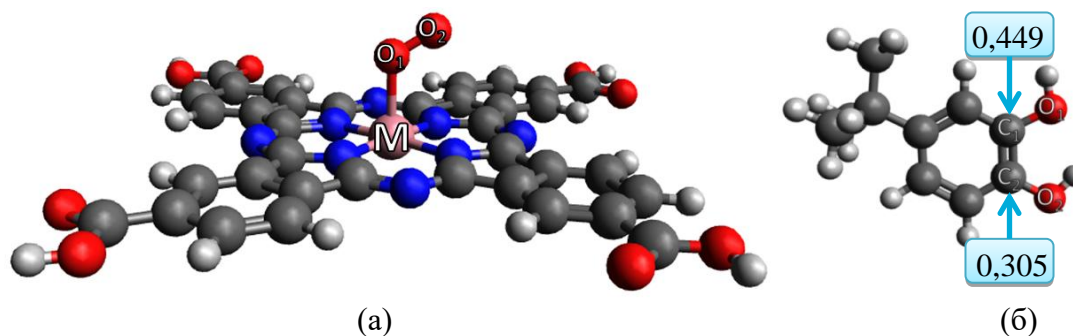


Рисунок 1. Оптимизированные структуры комплекса тетракарбоксифталоцианината кобальта с молекулярным кислородом (а) и 4-*трет*-бутилпирокатехина (б).

Было обнаружено, что в составе такого комплекса (рис. 1а) атом кислорода имеет отрицательное значение маликеновского заряда. При этом на атомах углерода при гидроксильных группах молекулы 4-*трет*-бутилпирокатехина сосредоточен положительный заряд (рис. 1б). Следует отметить, что чем более отрицательным является заряд у второго атома кислорода, тем он будет иметь большее сродство к атому углерода молекулы 4-*трет*-бутилпирокатехина. Из этого следует, что величина относительной активности может соответствовать разности данных зарядов, которая линейно коррелирует с самими зарядами атомов и, как следствие, нет необходимости переходить к другим величинам, а использовать сами заряды второго атома кислорода в комплексе.

На основании данного вывода можно предположить механизм протекания каталитической реакции, где на первой стадии происходит адсорбция и активация молекулярного кислорода на катионе металла молекулы металлофталоцианина и последующей атакой вторым атомом кислорода по атому углерода при гидроксильной группе молекулы 4-*трет*-бутилпирокатехина.

При сравнении полученных данных было обнаружено, что в зависимости от природы центрального атома металла, а также периферических заместителей металлофталоцианина происходит изменение длины связи в молекуле кислорода и маликеновского заряда второго атома кислорода. На основании этого удалось получить зависимости данных значений от природы центрального атома, которые представлены на рисунке 2. В скобках приведены заряд (q) и мультиплетность (m) в виде ($q\ m$); пунктирными линиями показаны значения для молекулы кислорода вне комплекса.

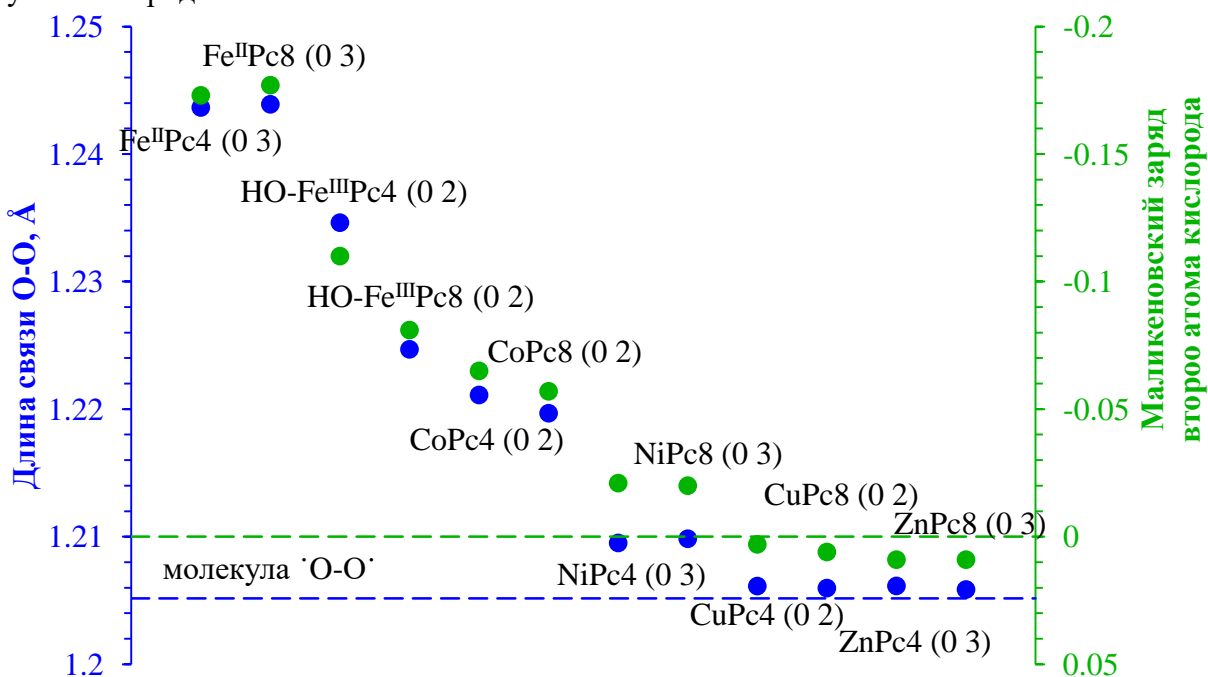


Рисунок 2. Зависимости длины связи и заряда второго атома кислорода от природы металла и структуры макроцикла

Полученная зависимость в точности повторяет эмпирические зависимости каталитической активности фталоцианинатов металлов от природы центрального катиона металла и периферических заместителей [6, 7]. При этом следует отметить, что в комплексе кислорода с фталоцианинатами меди и цинка наблюдается обратное влияние, приводящее к небольшому увеличению заряда атома кислорода в молекуле. Данный факт, во-первых, подтверждает отсутствие RedOx активности данных металлокомплексов, во-вторых, демонстрирует иной механизм взаимодействия атомов меди и цинка в составе фталоцианината с молекулой кислорода, что может быть предметом дальнейших исследований.

ХI Всероссийская молодежная школа-конференция «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул»

Поскольку среди исследуемых систем были как комплексы с разными металлами, так и с разным строением макроцикла и результаты укладываются в общий тренд, то можно утверждать, что данный метод является вполне легитимным для теоритической оценки каталитической активности новых металлокомплексных соединений в аналогичных реакциях.

Работа выполнена при поддержке Государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации (тема № FZZW-2023-0009).

Список литературы

1. Catal. Sci. Technol. 2012, 2, 2009, doi: 10.1039/C2CY90039D.
2. J. Catal. 2003, 216, 23, doi: 10.1016/S0021-9517(02)00128-8.
3. Russ. J. Phys. Chem. 2020 94, 638, doi: 10.1134/S0036024420030115.
4. Macroheterocycles. 2024, 1, 29, doi: 10.6060/mhc235559k.
5. Macroheterocycles. 2024, 2-3.
6. Inorg. Chem. Commun. 2021, 127, 108518, doi: 10.1016/j.inoche.2021.108518.
7. J. Electroanal. Chem. 1992, 339, 13, doi: 10.1016/0022-0728(92)80442-7.

РАЗРАБОТКА АЛГОРИТМА ПАРАМЕТРИЗАЦИИ ПОЛУЭМПИРИЧЕСКОГО МЕТОДА PM7 ДЛЯ F-ЭЛЕМЕНТОВ

Пикулин И.С., Карпов К.В.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва

ivan.pikulin@chemistry.msu.ru

Современные методы вычислительной химии играют ключевую роль в изучении свойств и реакционной способности различных химических веществ, включая соединения f-элементов. В частности, полуэмпирический метод PM7 [1] зарекомендовал себя как эффективный инструмент для анализа свойств различных химических соединений. Однако, данный метод был разработан и оптимизирован для s-, p- и d-элементов, а дополнительные модели для работы с f-элементами, такие как Sparkle, имеют ограниченную область применимости. В рамках данной работы рассматривается алгоритм параметризации полуэмпирического метода PM7 для f-элементов.

Предлагаемая схема оптимизации включает в себя перебор возможных комбинаций параметров с использованием метода TPE (Tree-structured Parzen Estimator) [2]. Этот метод позволяет учесть результаты предыдущих попыток и скорректировать дальнейший поиск на основании ошибки, полученной на предыдущих шагах.

Для оценки текущей погрешности метода используется изменение полной энергии в различных химических реакциях. Эта величина, рассчитанная методом PM7, сравнивается со значением из базы данных HERDB [3], которое получено из более точного расчета методом CCSD(T). В качестве метрики используется корень из среднеквадратичного отклонения по всем доступным реакциям.

Список литературы

1. J Mol Model. 2013, 19(1), 1-32, doi: 10.1007/s00894-012-1667-x
2. James Bergstra, Rémi Bardenet et al, Algorithms for Hyper-Parameter Optimization, Curran Associates, Inc., 2011
3. Inorg. Chem. 2020, 59, 18, 13383–13389, doi: 10.1021/acs.inorgchem.0c01746

АНАЛИЗ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОСНОВНЫХ ПОЛЯРНЫХ АМИНОКИСЛОТ С ФЛУОРЕСЦЕНТНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

И.Л. Пластун, Е.В. Назарьев

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.,
inna_pls@mail.ru

Исследование транспорта вещества по организму *in vivo* является одним из ключевых аспектов диагностики и совершенствования механизмов таргетной терапии. Флуоресцентные метки позволяют выявить наиболее активные места взаимодействия с целью улучшения методики доставки лекарственного средства. В частности, использование флуоресцентных меток широко применяется при исследовании транспорта лекарственных средств на основе белковых капсул и микрогелей. При этом немаловажным фактором является влияние флуорофора на взаимодействие белка капсулы доставки и белка клетки организма, являющейся мишенью. Присутствие флуорофора не должно ослаблять взаимодействие белковых структур, иначе его использование будет нежелательным, поскольку исказит реальную картину и может привести к неверным выводам.

Квантовохимический анализ межмолекулярного взаимодействия белковых структур сводится к исследованию взаимодействия их наиболее реакционноспособных аминокислот. К наиболее активным аминокислотам относят азотсодержащие аминокислоты, у которых в радикале присутствует аминогруппа. Азотсодержащие молекулы аргинина и лизина при соединении белков, как правило, обеспечивают высокую степень комплексообразования. Они относятся к группе основных полярных аминокислот [1]. При диагностике флуорофоры, как правило, могут взаимодействовать с белками тканей организма, а также с лекарственными препаратами, которые строятся на основе органических белковых соединений. Поскольку вопрос сохранения лекарственного воздействия препаратов на основе белковых капсул доставки является чрезвычайно важным, важно, чтобы присутствие флуорофора не ослабляло межмолекулярного взаимодействия белков.

В представленной работе будет рассматриваться влияние на комплексообразование аминокислот аргинина и лизина наиболее популярных красителей: флуоресцеин, метиленовый синий и индигокармин. Все они имеют широкое применение в биологии и медицине и используется в диагностических целях [2].

Молекулярное моделирование комплексообразования, включающее расчёт структур и ИК спектров молекул и их комплексов, проводилось на основе метода теории функционала плотности (ТФП) [3] с использованием функционала B3LYP и базисного набора 6-31G(d) [4] при помощи программного комплекса Gaussian. В качестве визуализатора молекулярных структур использовались программы Avogadro и GaussView.

Исследование степени комплексообразования производилось на основе анализа параметров водородных связей. Энергия водородных связей ΔH рассчитывалась по эмпирической формуле Иогансена [6]:

$$-\Delta H = 0.3\sqrt{\Delta\nu - 40},$$

где $\Delta\nu$ – частотный сдвиг.

На рисунке 1 приведены рассчитанные структуры молекул рассматриваемых красителей, а также их рассчитанные и экспериментальные ИК спектры. Цифрами обозначены колебания N-H и O-H групп, являющихся потенциальными точками для образования водородных связей в молекулярном комплексе. Эти колебания проявляются в частотном диапазоне от 3200см^{-1} до 3400см^{-1} .

Для исследования влияния красителей на комплексообразование аминокислот будем поочередно добавлять к рассчитанному комплексу молекулы исследуемых флуорофоров.

Рассчитанные структура и ИК спектр молекулярного комплекса аргинин-лизин представлены на рис.2. Между ними образуется водородная связь на основе аминогрупп: $\text{N-H}\cdots\text{N}$

с интенсивностью 349 км/моль. Её колебания проявляются на частоте 3170 см^{-1} , а энергия связи равна 3.5 ккал/моль. Параметры водородных связей всех рассчитанных молекулярных комплексов приведены в таблице 1.

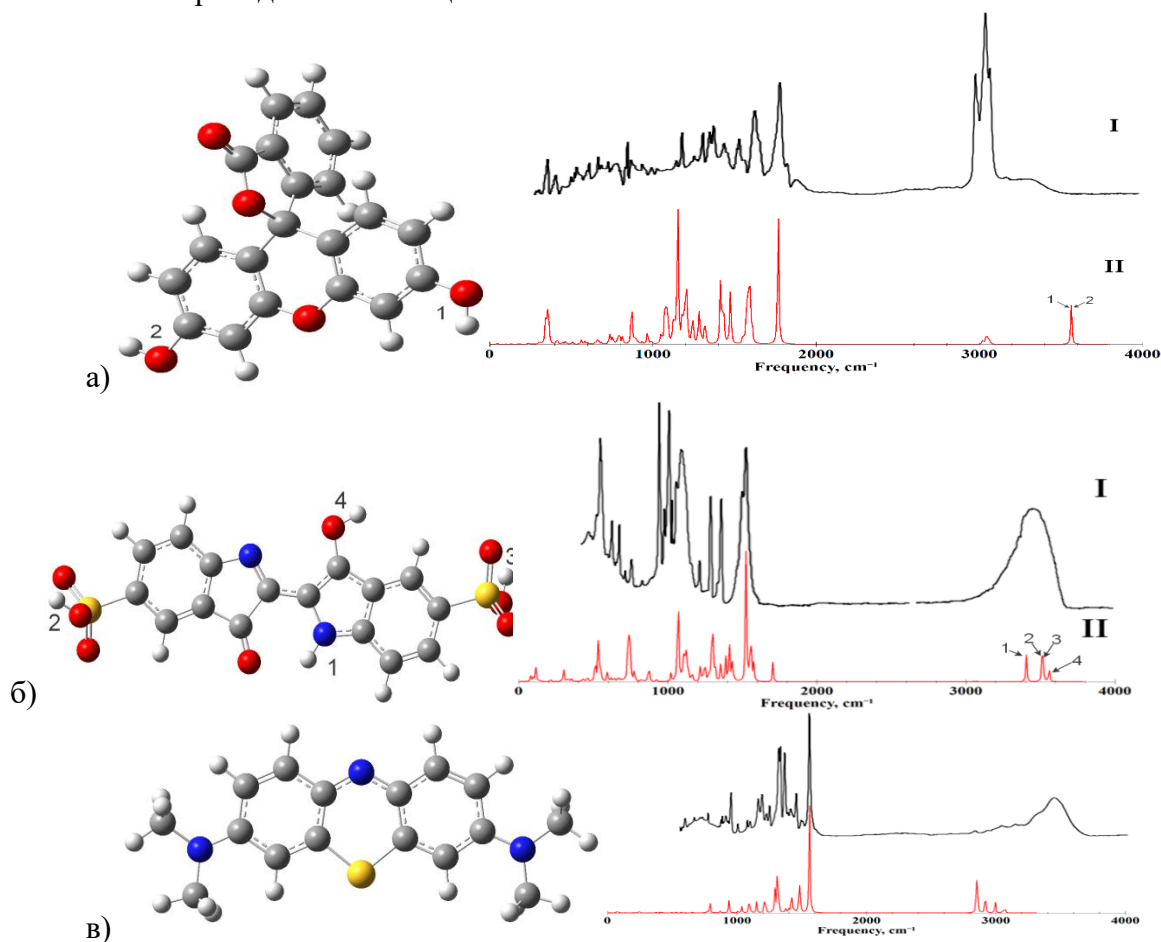


Рисунок 1. Рассчитанные структуры, экспериментальные (I) и рассчитанные (II) ИК спектры молекул флуоресцеина (а), индигокармина (б) и метиленового синего (в).

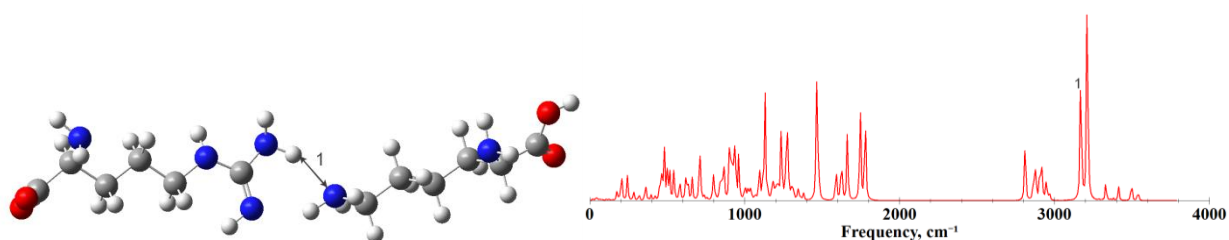


Рисунок 2. Рассчитанные структура и ИК спектр молекулярного комплекса аргинина и лизина.

На рисунке 3 представлены структуры трёхкомпонентных молекулярных комплексов: аргинина, лизина и флуоресцеина (рис.3а) и аргинина, лизина и индигокармина (рис.3б). Рассчитанные ИК спектры этих молекулярных комплексов приведены на рис.4 (рис.4а - комплекс аминокислот с флуоресцеином, рис.4б – с индигокармином).

Как видно, колебания водородной связи между молекулами аминокислот в присутствии флуоресцеина смещаются на частоту 3065 см^{-1} , а в присутствии индигокармина – на частоту 3088 см^{-1} , что говорит о существенном усилении водородной связи, образующейся между двумя аминокислотами. Энергия связи составляет 4.7 ккал/моль и 4.5 ккал/моль, соответственно, а интенсивность спектрального пика увеличивается до 897 км/моль для флуоресцеина

и до 628 кДж/моль для индигокармина. Все рассчитанные параметры водородных связей приведены в таблице 1. Данные параметры водородных связей свидетельствуют о том, что в присутствии флуорофоров энергия связей между аминокислотами существенно возросла.

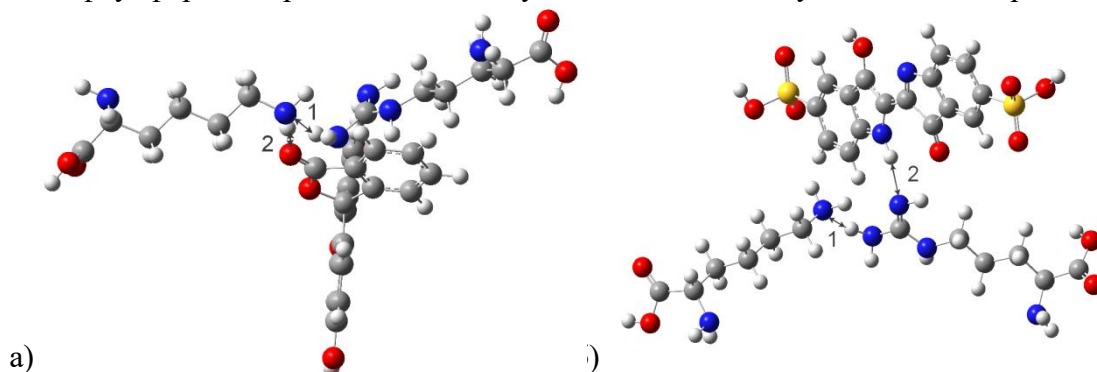


Рисунок 3. Рассчитанные структуры молекулярных комплексов флуоресцеин-аргинин-лизин (а) и индигокармин-аргинин-лизин (б).

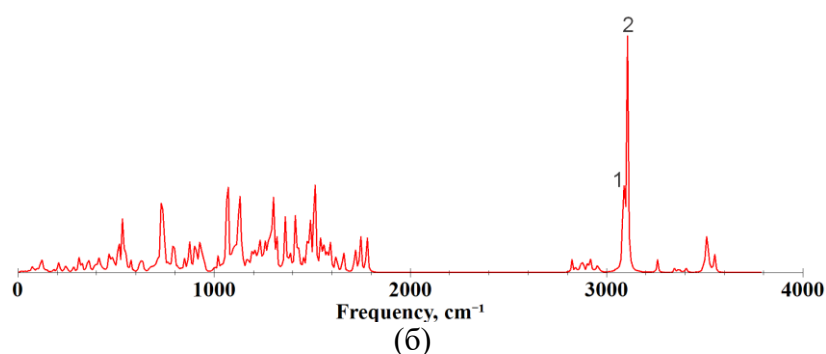
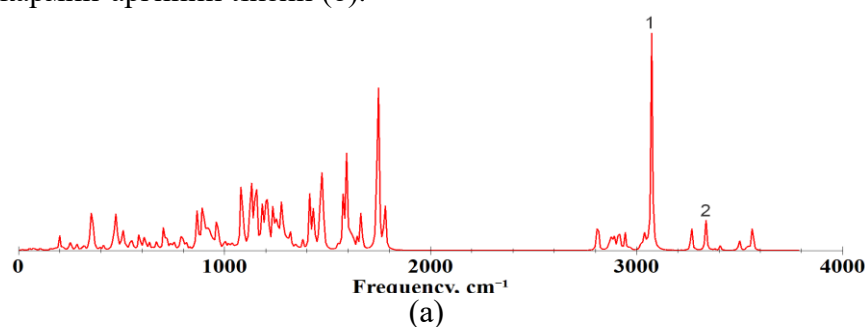


Рисунок 4. Рассчитанные ИК-спектры молекулярных комплексов флуоресцеин-аргинин-лизин (а) и индигокармин-аргинин-лизин (б).

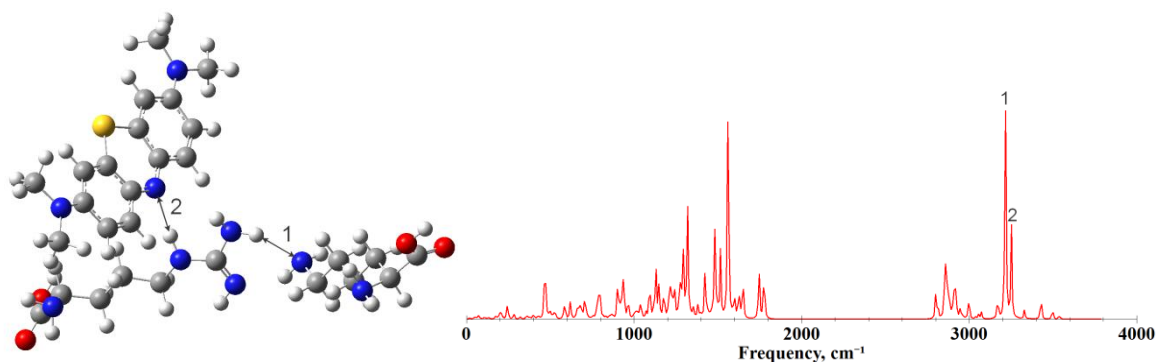


Рисунок 5. Рассчитанные структура и ИК спектр молекулярного комплекса метиленовый синий-аргинин-лизин.

При взаимодействии с метиленовым синим (Рисунок 5), колебания водородной связи между аминокислотами смещаются вправо на 132см^{-1} . Таким образом, частота колебаний составляет 3217 см^{-1} при энергии связи 2.9 ккал/моль и интенсивности 918 км/моль , что свидетельствует о наличии более слабого водородного связывания, чем в отсутствие флуорофора. Результаты расчётов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Комплекс	Тип связи	Длина Н-связи R, Å	Длина водородного мостика R _b , Å	Частота ν , см^{-1}	Частотный сдвиг $\Delta\nu$, см^{-1}	Энергия связи ΔH , kkal/mol	Интенсивность I _{IR} , km/mol
A+L	N-H...N	2.04	3.07	3170	179	3.5	349
A+L+F	N-H...N	1.96	2.99	3065	284	4.7	897
A+L+IC	N-H...N	1.97	3.00	3088	261	4.5	628
A+L+MB	N-H...N	2.07	3.09	3217	132	2.9	918

Из таблицы видно, что при добавлении флуоресцеина и индигокармина энергия водородного связывания между аминокислотами существенно усилилось, а в случае добавления метиленового синего энергия связи уменьшилась.

Проанализировав полученные результаты, можно сделать вывод о том, что применение флуоресцеина и индигокармина для исследования и диагностики транспорта белковых структур по организму *in vivo* может быть весьма эффективным, поскольку в их присутствии взаимодействие между аминокислотами не ослабевает и, следовательно, транспортировка белкового контейнера доставки происходит в обычном режиме.

Ослабление водородной связи в присутствии метиленового синего может исказить реальную картину и привести к неверным выводам, следовательно, применение этого красителя для диагностики и исследования транспорта белковых структур нецелесообразно.

Список литературы

1. Я. Кольман, Рём К.-Г. Наглядная биохимия 6-е изд. — М.: Лаборатория знаний, 2019. с. 66-67. ISBN 978-5-00101-217-7
2. Ristea, M.-E.; Zarnescu, O. Indigo Carmine: Between Necessity and Concern. J. Xenobiot. 2023, 13, 509-528. doi: 10.3390/jox13030033
3. В. Кон. Успехи физических наук, 172 (3), с. 336-348 (2002). DOI: 10.3367/UFNr.0172.200203e.0336.
4. A.D. Becke. Journal of Chemical Physics, 98 (7), p. 5648-5652 (1993). DOI: 10.1063/1.464913.
- 5.
6. FreeSpectralDatabase. URL: <https://spectrabase.com/spectrum/DvNAL9jSz4o>
7. FreeSpectralDatabase. URL: <https://spectrabase.com/spectrum/87nTWGrWpcf>
8. FreeSpectralDatabase. URL: <https://spectrabase.com/spectrum/4YwknqRkOQc>

КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ И СПЕКТРОСКОПИЯ НАНОРАЗМЕРНОГО АЛЮМОИТТРИЕВОГО ГРАНАТА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ СТЕКЛОКЕРАМИКИ МЕТОДОМ СЛС

Плехович А.Д.¹, Кутьин А.М.¹, Плехович С.Д.^{1,2}, Будруев А.В.², Балужева К.В.¹, Ростокина Е.Е.¹, Комшина М.Е.

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых Российской академии наук, 603950 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49.

² ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» Российская Федерация, 603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.

plekhovich@ihps-nnov.ru

В настоящее время прозрачная керамика на основе алюмоиттриевого граната находит широкое применение в качестве активных лазеров [1-3]. Актуальным направлением получения стеклокерамики оптического качества с наноразмерными кристаллами ($(Y_{1-x}R_x)_3Al_5O_{12}$ (R – Er, Nd, Sm и др.) является способ селективного лазерного спекания (СЛС) элементов фотоники, прозрачных в видимой и ИК областях спектра. Для создания оптического компьютера перспективным направлением являются работы, посвященные исследованию микроразмерных кластеров для реализации оптических интегральных схем.

Исследование строения наночастиц методами квантовой химии позволяет спрогнозировать спектральные свойства, определяющие функциональные характеристики микрооптических структур.

Краткое описание методики получения ультрадисперсного алюмоиттриевого граната: на первом этапе получали прозрачные агрегативно устойчивые гидрозоли гидроксидов алюминия иттрия смешанного состава $Al_5(NO_3)_3(OH)_{12} \cdot 3Y(OH)_2(OOCCH_3)_3$. В специально разработанной установке ультразвукового диспергирования с электростатическим улавливанием и компактированием в температурно контролируемых условиях получали ультрамелкую шихту, которую на следующем этапе подвергали термообработке до 1250 °С с целью формирования фазы YAG. ИК – спектры подготовленных образцов YAG регистрировали в Фурье-спектрофотометре "Shimadzu IR Prestige-21.

Расчет геометрии моделей YAG производился при помощи программы Gaussian. Для исследования выбрано несколько моделей, приведенных на Рис.1:

1) $Y_6Al_{15}O_{15}$ – фрагмент алюмоиттриевого граната, взятый из базы данных [4], который был масштабирован и помещен в редактор PBC Editor, геометрия оптимизирована по минимуму потенциальной энергии методом DFT/uPBE/PBE/SDD.

2) $Y_7Al_9O_{26}$ – фрагмент алюмоиттриевого граната, состоящий из 42 атомов, в котором к октаэдрическим позициям кислорода в алюминии добавлены тетраэдрические позиции и проведена оптимизация геометрии по минимуму энергии методом DFT/uB3PW91/SDD.

Для нахождения оптимальной геометрии исследуемых моделей молекул производилась верификация рассчитанных волновых чисел с экспериментально измеренным при помощи метода DFT/uB3PW91/SDD. При верификации для рассчитанных волновых чисел применяли масштабирующий множитель (scale factor) от 1.0 до 0.91, полная ширина на уровне половины высоты (FWHM) составила 6-14 cm^{-1} .

Расчет электронных спектров производился методом TD-SCF/DFT/rB3PW91/SDD для 260 энергетических уровней в синглетном состоянии.

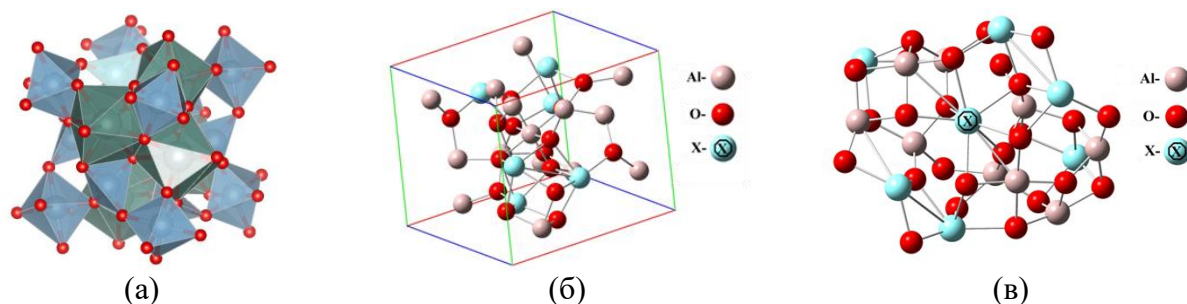


Рис. 1. Строение молекулы алюмоиттриевого граната: а – в соответствии с экспериментом – [4], б – рассчитанная модель методом DFT/uPBE/PBE/SDD, в - рассчитанная модель методом DFT/uB3PW91/SDD

Для модели (в) оптимизированной по минимуму энергии в соответствии с Рис. 1 построен ИК – спектр, в сопоставлении с экспериментально зарегистрированным (Рис. 2) и произведен расчет возбужденных состояний методом TD-SCF/DFT/uB3PW91/SDD и установлены наиболее интенсивные полосы поглощения, приведенные в табл. 1.

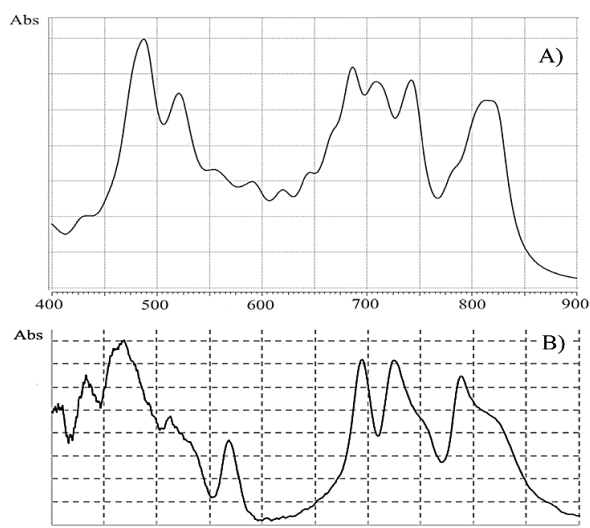


Рис. 2. А) Рассчитанный ИК- спектр (состав $Y_7Al_9O_{26}$: scale factor – 1.0 и FWHM = 12 cm^{-1}), В) Зарегистрированный ИК-спектр алюмоиттриевого граната.

Таблица 1. Энергия переходов и длина волны поглощения для $Y_7Al_9O_{26}$

Энергия перехода, эВ		Длина волны поглощения, нм	
синглет	триплет	синглет	триплет
3.6	2.0	340	607
3.8	2.3	329	544
4.4	2.8	285	437
4.6	4.6	272	271
4.8	-	255	-
4.9	-	254	-

Шихта из установки подвергалась селективному лазерному спеканию (СЛС) с использованием лазерного модуля, при длине волны: 445 ± 5 нм, в специально подобранных условиях. Микрофотографии образцов и соответствующий результат РФА отображен на рисунке 3.

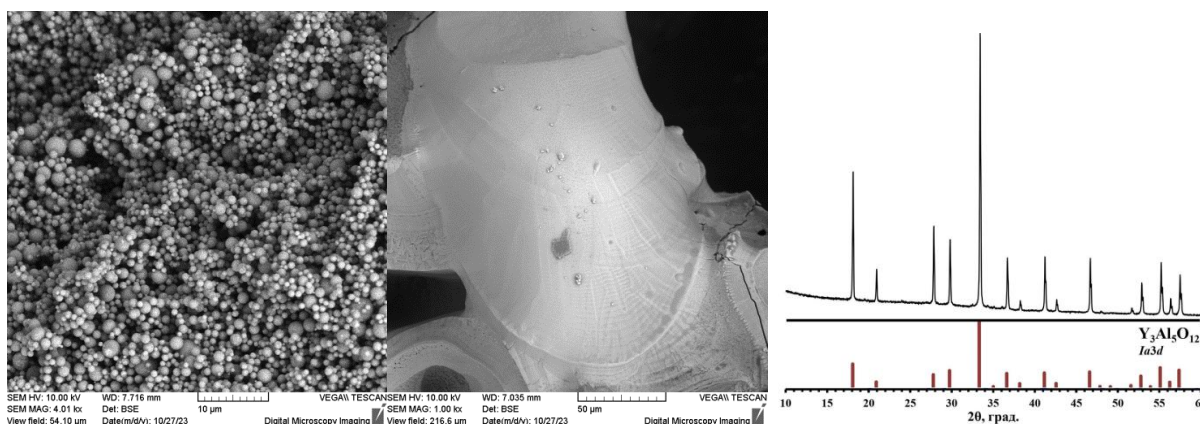


Рис. 3. Микрофотографии порошков ультрадисперсного прекурсора и трека YAG полученного методом СЛС, РФА образца, полученного методом СЛС.

Полученные модели необходимы для квантово-химического расчета колебательных и электронных характеристик нанокристаллической составляющей люминесцентной оптической стеклокерамики на основе алюмоиттриевого граната легированного ионами редкоземельных элементов. В работе показана возможность формирования оптических микроструктур методом селективного лазерного спекания.

Работа поддержана Российским Научным Фондом (РНФ), грант № 20-73-10110, <https://rscf.ru/en/project/20-73-10110/>.

Список литературы

1. Осипов В.В., Шитов В.А., Максимов Р.Н., Соломонов В.И., Лукьяшин К.Е., Орлов А.Н. // Фотоника. 2018. Т. 12. № 3. С. 318-334.
2. Соломонов В.И., Осипов В.В., Шитов В.А., Лукьяшин К.Е., Бубнова А.С. // Оптика и спектроскопия. 2020. Т. 128, вып. 1. С. 5-9. <https://doi.org/10.21883/OS.2020.01.48831.117-19>.
3. Balabanov S.S., Gavrishchuk E.M., Rostokina E.Ye., Plekhovich A.D., Kuryakov V.N., Amarantov S.V., Khamaletdinova N.M., Yavetskiy R.P. // *Ceramics International*. 2016. V. 42. P. 17571–17580. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.08.071>.
4. Data retrieved from the Materials Project for $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (mp-3050) from database version v2022.10.28. <https://doi.org/10.17188/1204905/>

МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМЫ АЛЮМОИТТРИЕВЫЙ ГРАНАТ ЛЕГИРОВАННЫЙ ИОНАМИ Er И Ce

Плехович С.Д.^{1,2}, Кутын А.М.², Плехович А.Д.², Будруев А.В.¹, Балыева К.В.², Ростокина Е.Е.², Бирюкова Т.Ю.¹

¹ ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» Российская Федерация, 603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых Российской академии наук, 603950 Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49.

plekhovich@chem.unn.ru

В настоящее время особый интерес представляют собой керамические материалы из алюмоиттриевого граната, легированного ионами Er и Ce, поскольку эти материалы имеют интенсивные и широкие полосы излучения, активно применяемые в качестве люминофоров в твердотельных источниках освещения [1], которые в свою очередь активно изучаются в формате массивных изделий [2]. В последнее время наблюдается тенденция уменьшения размеров лазеров, фильтров оптических усилителей, в которых применяется изучаемый материал, поэтому важным становится переход от изучения массивных изделий к микро размерным, в том числе к кластерам. Алюмоиттриевый гранат, активированный церием (Ce:YAG) имеет интенсивную и широкую желтую полосу излучения и является основой наиболее распространенных керамических люминофоров для получения белого света в твердотельных источниках освещения высокоэффективным поглотителем гамма-излучения благодаря своей высокой плотности и сцинтилляционным свойствам, данный материал применяется в качестве защиты от радиационного излучения. Er:YAG, содержащий 10, 20, 50 % ат. Er. В спектре отчетливо проявляются полосы поглощения при значениях 407, 448, 488, 653, 798, 964, 973, 1530 нм, что позволяет применять Er:YAG в качестве лазеров.

Er:YAG получали экспериментально. Данные по образцу Ce:YAG получали из литературных данных. В последствии образец Er:YAG помещали в Фурье-спектрофотометр "Shimadzu IR Prestige-21" и регистрировали ИК – спектр.

Расчет геометрии моделей Er:YAG и Ce:YAG производился при помощи программы Gaussian. На рис. 1 приведена оптимизированная по минимуму энергии геометрия моделей Er:YAG и Ce:YAG, в которой один атом Y – помеченный как Хзаменен на атом Er или Ce. На рис. 2 зарегистрированный спектр состава (Y_{0.5}Er_{0.5})₃Al₅O₁₂ и рассчитанные составы: 1- Y₇Al₉O₂₆, 2- Ce-Y₆Al₉O₂₆, 3- Er-Y₆Al₉O₂₆

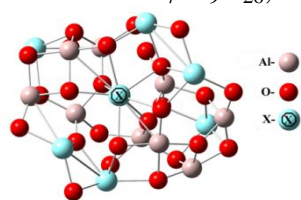


Рис. 1 Фрагмент молекулы X-Y₆Al₁₀O₂₆, где X:Y, Ce, Er

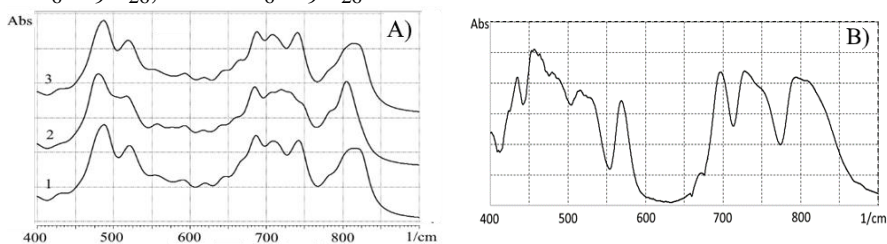


Рис. 2 ИК- спектр исследуемых образцов: А)- рассчитанный методом DFT/uB3PW91/SDD (состав 1- Y₇Al₉O₂₆, 2- Ce-Y₆Al₉O₂₆, 3- Er-Y₆Al₉O₂₆: scalefactor – 0.93 и FWHM = 12 cm⁻¹). В) - зарегистрированный спектр (Y_{0.5}Er_{0.5})₃Al₅O₁₂.

Изменение полос поглощения в ИК – спектрах приведено в таблице 1. Влияние на смещение оказывают сила связи, а также приведенная масса.

Таблица 1. Волновые числа и их изменение по отношению к $Y_7Al_9O_{26}$ при замещении атома Y на Ce, Er

Y			Ce			Er		
ν , cm^{-1}	k, мдин/Å	μ	$\Delta\nu$, cm^{-1}	Δk , мдин/Å	$\Delta\mu$	$\Delta\nu$, cm^{-1}	Δk , мдин/Å	$\Delta\mu$
826	8.90	19.18	-2	-1.17	-2.48	-1	+0.05	+0.13
736	6.78	18.39	-3	+0.21	+0.72	-1	-0.1	-0.25
570	4.12	18.61	+3	+0.08	+0.15	0	+0.01	+0.01
480	2.84	18.04	-2	+0.01	+0.29	+1	+0.02	+0.07
426	2.29	18.5	-2	-0.06	-0.37	0	0	-0.05

Методом DFT/uWB97XD/SDD определена ширина запрещенной зоны для Ce:YAG, как разница в энергиях двух молекулярных орбиталей: E[LUMO-HOMO]. Полученное значение составило 6.87 эВ, что соответствует длине волны в 181 нм. В работе авторов [3] приводится значение длины волны в 178 нм. Следует отметить, что для YAG рассчитанное значение составило 7.34 эВ, что соответствует длине волны 169 нм. В литературе встречаются экспериментальные значения в 178 нм [4], а также 191 нм [4].

Работа поддержана Российским Научным Фондом (РНФ), грант № 20-73-10110.

Список литературы

1. Pan Y., Wu M., Su Q. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2003. V. 65. Iss. 5. P. 845-850
2. Jelinek M., Oswald J., Studnicka V., Lancok J., Pavelka M., Chvostova D., Slechtova V., Nejezchleb K., Mackova A., Grivas C. // Photonics, Devices, and Systems. 2003. V. 5036. P. 268-274.
3. Kumar A., Kumar R., Verma N., Anupama A.V., Choudhary H.K., Balaram B. // Optical materials. 2020. V.108.
4. Jianhui Huang J., Wang B., You W., Zhang L., Sun Y., Tu C., Gong G., Liu Y. // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2021. V.258. P. 1386-1425.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ГИДРАЗОНА ФЛУОРЕСЦЕИНА И 2,4-ДИМЕТОКСИБЕНЗАЛЬДЕГИДА

Погонин А.Е., Завалишин М.Н., Гамов Г.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново

pogonin@isuct.ru

Тяжелые металлы представляют собой существенную угрозу для окружающей среды и здоровья. Их стойкость к разложению и способность накапливаться в природных экосистемах делают их опасными как для окружающей среды, так и для здоровья человека. Среди этих металлов ртуть и ее соединения выделяется своей чрезвычайной токсичностью и опасным воздействием. Ртуть и ее соединения также широко используются в металлургии для изготовления сплавов, термометров, люминесцентных ламп и источников тока. При попадании в организм соединения ртути могут вызвать серьезные нарушения, затрагивающие печень, почки и центральную нервную систему. Среди множества доступных флуоресцентных зондов небольшие органические молекулы наиболее широко используются для создания индикаторов. Понимание молекулярной структуры индикаторов и механизмов их взаимодействия с ионами металлов открывает новые возможности для разработки более чувствительных и специфичных методов анализа.

Целью настоящей работы является изучение структуры гидразона флуоресцеина и 2,4-диметоксибензальдегида (Рисунок 1). Квантово-химические расчеты оптимизации строения и гармонических частот колебаний проведены с использованием метода теории функционала плотности (DFT функционал – B3LYP) и набора базисных функций 6-311++g(d,p). С целью моделирования электронных спектров поглощения проведены расчеты по методу нестационарной теории функционала плотности TDDFT. Расчеты проводились как для газовой фазы, так и в двух растворителях (диметилсульфоксид, вода) при использовании континуальной модели PCM. В работе проведен анализ изменения структурных параметров (межъядерные расстояния, валентные углы) при вращении диметоксифенильного фрагмента, а также отмечены различия ИК, ЯМР и ЭСП спектров данных конформеров.

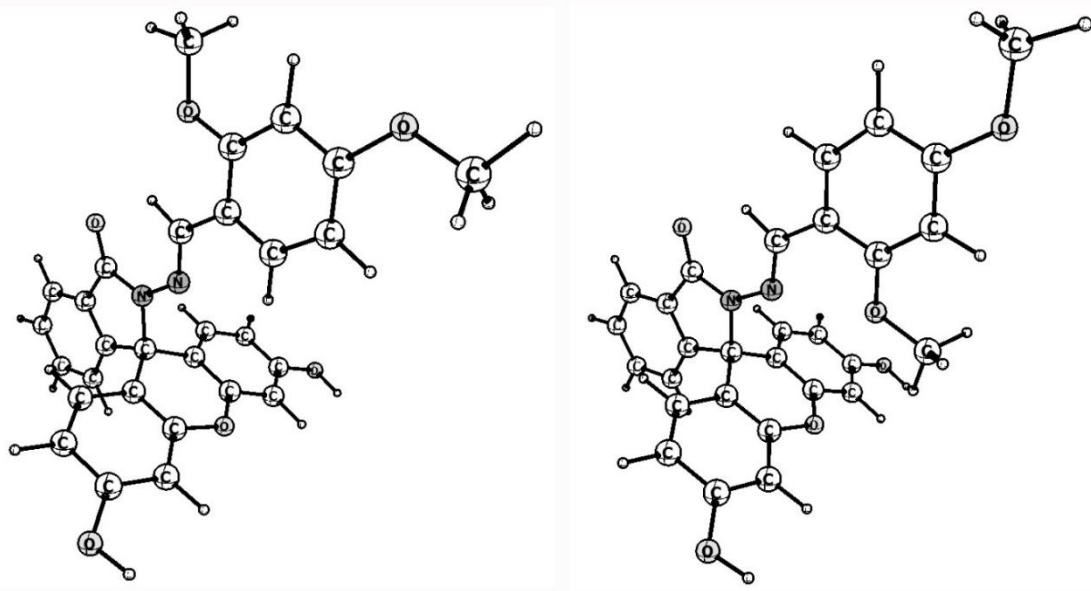


Рисунок 1. Структура конформеров гидразона флуоресцеина и 2,4-диметоксибензальдегида.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-01112, <https://rscf.ru/project/23-73-01112/>

КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЙ РАСЧЁТ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ГОМОЛОГИЧЕСКОГО РЯДА АЦЕНОВ

Рихмайер М.А., Рихмайер А.М., Орлов Ю.Д.

Тверской государственный университет, Тверь

amrihmayer@yandex.ru

Исследования полупроводниковых органических соединений приобретают всё большую актуальность в современной науке и технологиях. Органические полупроводники обладают уникальными свойствами, которые могут быть использованы в реализации инновационных решений в различных областях, таких как электроника, оптоэлектроника и энергетика.

Актуальность исследования таких соединений связана с поиском новых материалов для разработки более эффективных и экологически чистых технологий. Органические полупроводники обладают потенциалом для создания гибких и недорогих электронных устройств, а также для улучшения энергоэффективности и уменьшения негативного воздействия на окружающую среду.

Основным физическим свойством, отличающим полупроводниковый материал, является запрещённая зона энергии, которая определяет минимальную энергию, необходимую для перехода электрона из валентной зоны в зону проводимости. Величина ширины запрещённой зоны влияет на электрические и оптические свойства полупроводников.

Аналогами валентной зоны и зоны проводимости в органических соединениях являются высшая занятая (HOMO) и низшая свободная (LUMO) молекулярные орбитали. Разница энергий между HOMO и LUMO указывает на ширину запрещённой зоны и может быть выражена следующим образом:[1]

$$E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO}$$

Одними из наиболее известных органических полупроводников являются полупроводники на основе полиароматических соединений. Данный класс материалов используется в электронике для создания таких устройств, как органические светодиоды (OLED), солнечные батареи и транзисторы.

Полиароматические соединения представляют собой органические молекулы, содержащие несколько ароматических колец в своей структуре. Наиболее типичным примером является гомологический ряд аценов (Рис.1), где n – количество ароматических колец в молекуле.

В качестве базового метода для квантово-механических расчётов был использован метод теории функционала плотности (DFT), в основе которого лежит отказ от использования волновой функции для описания системы и использование для этой цели функции электронной плотности. В результате основным уравнением становится не уравнение Шрёдингера, а его аналог – уравнение Кона-Шэна[2]. Выигрышем при этом является высокая вычислительная эффективность при незначительном ухудшении точности. В качестве основного функционала выбран гибридный функционал общего применения B3LYP, который даёт результаты средней точности на широком классе соединений с очень однородным распределением погрешностей для разных классов соединений. Оптимизация геометрии исследуемых соединений проводилась с использованием трехэкспоненциального базисного набора 6-311G.

В данной работе рассмотрены следующие гомологи ряда аценов: бензол (C_6H_6), нафталин ($C_{10}H_8$), антрацен ($C_{14}H_{10}$), тетрацен ($C_{18}H_{12}$), пентацен ($C_{22}H_{14}$), гексацен ($C_{26}H_{16}$), гептацен ($C_{30}H_{18}$), октацен ($C_{34}H_{20}$), нонацен ($C_{38}H_{22}$) и декацен ($C_{42}H_{24}$).

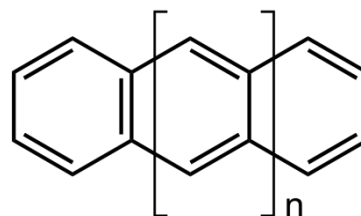
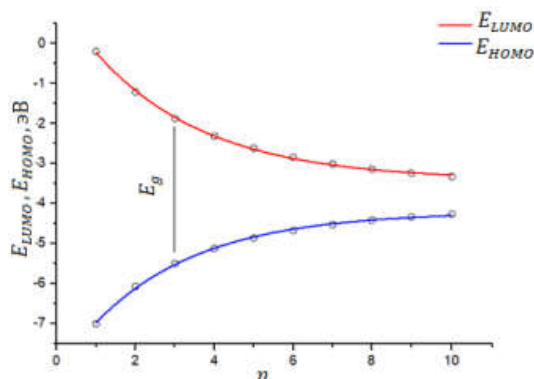


Рисунок 1. Структурная формула гомологического ряда аценов

Посредством пакета программ OriginPro 9.1 визуализирована зависимость значений энергий низшей свободной (E_{LUMO}) и высшей занятой (E_{HOMO}) молекулярных орбиталей от количества ароматических колец (n) в соединениях гомологического ряда аценов. Используя встроенные математические функции анализа диаграмм OriginPro 9.1, смоделированы линии тренда, которые представляют собой геометрическое отображение средних значений теоретически полученных данных (Рис. 2). Полученные зависимости имеют вид экспонент и описываются формулами



$$E_{LUMO}(n) = E_{LUMO(0)} + A_L e^{B_L n},$$

$$E_{HOMO}(n) = E_{HOMO(0)} + A_H e^{B_H n},$$

Рисунок 2. Диаграмма зависимости E_{LUMO} и E_{HOMO} от количества ароматических колец в соединении, где $E_{LUMO(0)} = -3,419$ эВ, $E_{HOMO(0)} = -4,206$ эВ – асимптоты полученных распределений, т.е. значения насыщения, к которым стремятся функции $E_{LUMO}(n)$ и $E_{HOMO}(n)$, n – количество ароматических колец в соединении, $A_L = 4,545$, $A_H = -4,012$, $B_L = -0,354$, $B_H = -0,370$ – параметры функций $E_{LUMO}(n)$ и $E_{HOMO}(n)$.

Аналогичным образом построена зависимость значения энергии запрещенной зоны (E_g) от количества ароматических колец в исследуемых соединениях (Рисунок 3). Полученная диаграмма явно указывает на экспоненциальную зависимость

$$E_g(n) = E_{g(0)} + A_g e^{B_g n},$$

где $E_{g(0)} = 0,787$ эВ – асимптота построенного отображения, n – количество ароматических колец в соединении, $A_g = 8,555$, $B_g = -0,361$ – параметры функции $E_g(n)$.

Стоит отметить, что значения энергий запрещенных зон и молекулярных орбиталей (НОМО и LUMO) для соединений в гомологическом ряду аценов, полученные с использованием теоретического квантово-механического подхода согласуются с экспериментальными данными. Это позволяет говорить о корректности использования выбранного метода, функционала и базиса для расчёта полупроводниковых характеристик органических соединений.

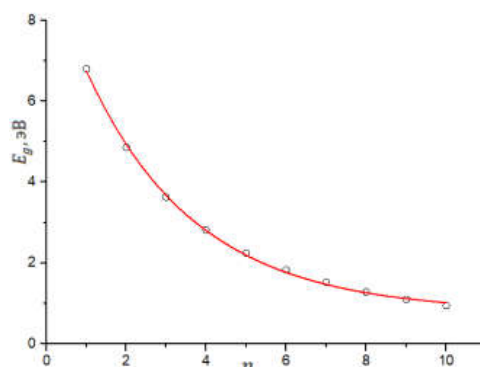


Рисунок 3. Диаграмма зависимости E_g от количества ароматических колец в соединении

Список литературы:

1. Маманд Д. М., Расул Х. Х., Омер П. Х., Квадр Х. М. Теоретическое и экспериментальное исследование антрадитиофена в различных растворах. Конденсированные среды и межфазные границы. 2022;24(2): 227–242.
2. Игнатов С.К. Квантовохимическое моделирование атомно-молекулярных процессов, - Нижний Новгород 2019.

РАЗРАБОТКА ПОЛУЭМПИРИЧЕСКОГО МЕТОДА РАСЧЕТА КИЭ ДЛЯ РЕАКЦИЙ ПРОТОННОГО ОБМЕНА

Руденко М.А., Елисеев А.А., Митрофанов А.А.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
mikhail.rudenko@chemistry.msu.ru

Кинетический изотопный эффект (КИЭ), или отношение констант скорости химической реакции для разных изотопов, является важным физико-химическим явлением и находит применение в различных областях науки. Одним из перспективных вариантов его использования является разделение чистой (H_2O) и тяжелой (D_2O) воды. Достоинством данного метода является отсутствие высоких энергозатрат, ввиду использования химической реакции, в отличие от существующих методов разделения изотопов, основанных на физических явлениях. Однако поиск подходящих материалов, избирательно сорбирующих определенный изотоп, является трудоемкой, дорогостоящей и опасной задачей, ввиду облучения персонала при проведении экспериментов с радиоактивными веществами. Использование же существующих расчетных методов затруднительно, ввиду низкой точности или длительного времени расчета. Таким образом в данной работе мы сравнили полуэмпирический метод и основанный на DFT, а также предложили собственный метод, превосходящий существующие.

Был разработан подход, основанный на полуэмпирическом методе PM7, с его модификацией, реализованной с использованием языка программирования python. Суть подхода заключалась в моделировании реакции обмена протона, посредством его последовательного смещения от молекулы исследуемого вещества, которое может быть избирательным сорбентом, к молекуле основания. Помимо этого, использовалась модель растворителя COSMO, для учета взаимодействия растворителя с исследуемой системой. Важно отметить, что поскольку обмен протона в водных растворах часто идет через одну или несколько молекул воды, мы дополнительно добавили в систему молекулу воды и обмен был смоделирован с ее участием. На каждом шаге реакции производилась оптимизация геометрии системы, расчет гессиана, определение энергии нулевого колебательного уровня и теплоты образования системы. Затем атом водорода $1H$ заменялся на $2D/3T$ и с использованием уже рассчитанного гессиана определялась энергия нулевого колебательного уровня изотопнозамещенной молекулы. Это позволило существенно сократить время расчета. После чего атом водорода смещался на 0.01 \AA и повторялся предыдущий шаг. Затем по зависимости теплоты образования от смещения атома водорода определялась координата переходного состояния и с использованием ее энергии нулевого колебательного уровня рассчитывалась величина КИЭ [1,2].

Разработанный метод был протестирован на экспериментальной базе данных, содержащей 19 реакций протонного обмена D/H.

Результаты приведены ниже.

Таблица 1. Сравнение результатов, полученных с использованием различных методов.

	DFT	PM7_SADDLE	Новый метод
Средняя абсолютная ошибка	4,33	4,97	2,13
Среднее время расчета, мин.	676	4	7

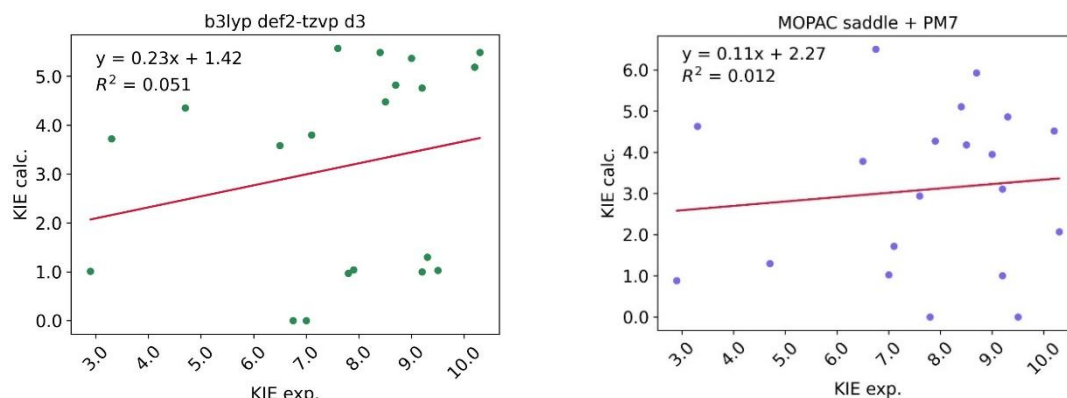


Рисунок 1. Корреляция между рассчитанным значением КИЭ с использованием метода DFT b3lyp/def2-tzvp d3 и экспериментальными данными (слева) и с использованием метода SADDLE (справа).

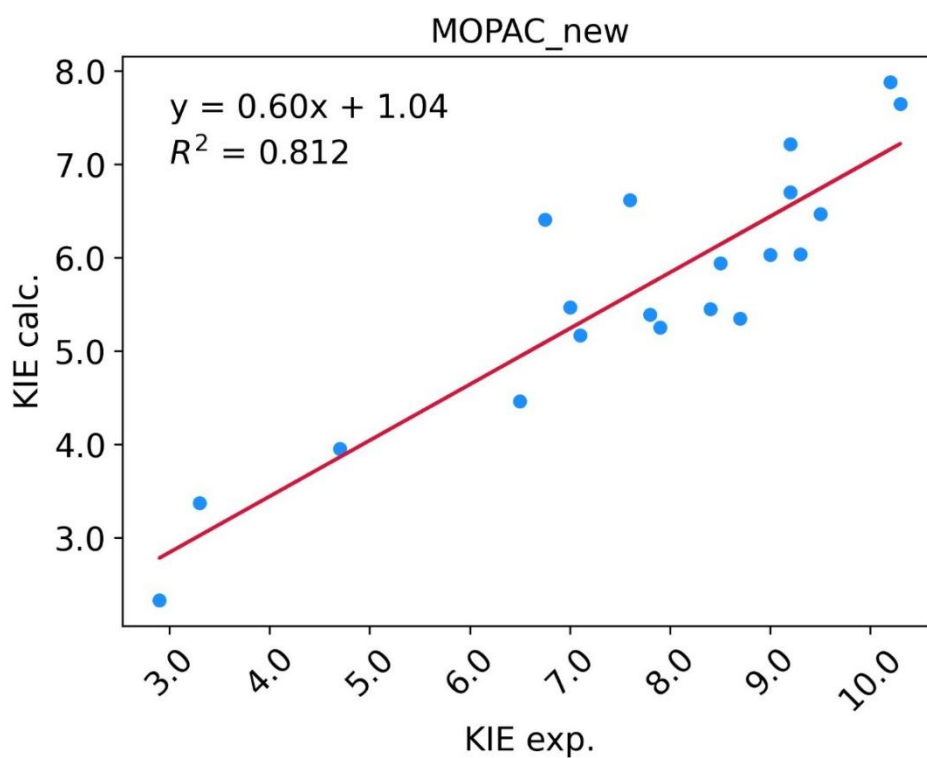


Рисунок 2. Корреляция между рассчитанным значением КИЭ с использованием разработанного метода и экспериментальными данными.

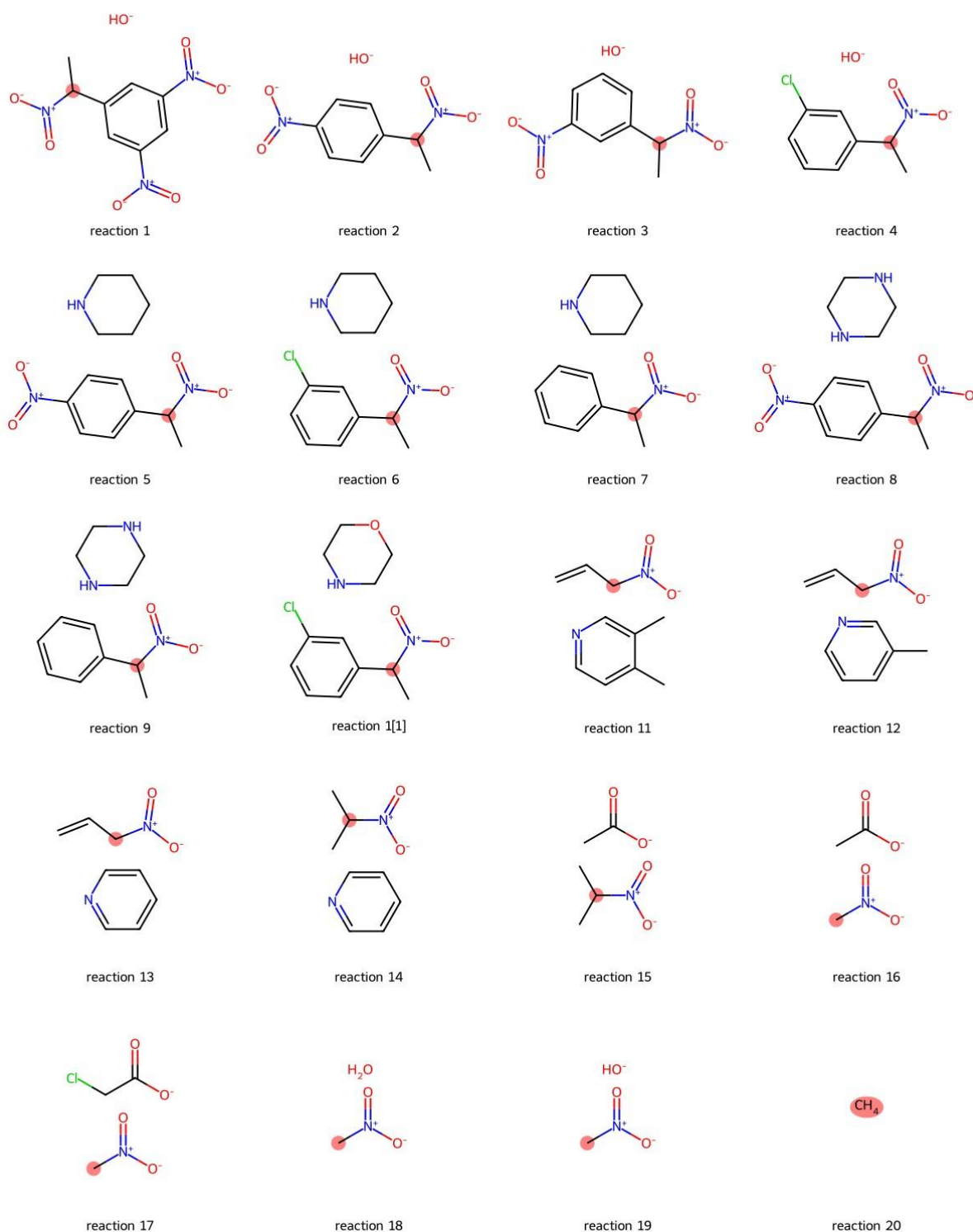


Рисунок 3. Реакции, выбранные для тестирования разработанного метода. Красным выделен атом углерода, участвующий в обмене протоном.

Список литературы

1. Amnon Kohen Kinetic Isotope Effects as Probes for Hydrogen Tunneling in Enzyme Catalysis.// Progress in Reaction Kinetics and Mechanism. 2003. V. 28. P. 119–156.
2. À. González-Lafont and J. M. Lluch Kinetic isotope effects in chemical and biochemical reactions: physical basis and theoretical methods of calculation .//Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.. 2016. V. 6. P. 584–603

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ДИФFUЗНЫХ ФУНКЦИЙ БАЗИСНОГО НАБОРА НА ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ТРИСТРИАЗОЛОТРИАЗИНА

Салькова А.М., Лапыкина Е.А.

Ивановский государственный университет, Иваново
ealapikina@yandex.ru

Высокоазотистые гетероциклические системы давно признаны одним из классов полезных и перспективных структур для дизайна и синтеза высокоэнергетических соединений. В настоящее время особый интерес вызывают соединения на основе гетероциклического трис[1,2,4]триазоло[1,3,5]триазина (ТТТ), обладающие высокой термостабильностью и способностью проявлять люминесцентные и мезоморфные свойства. Существует два вида изомеров ТТТ с радиальным (r-ТТТ) и тангенциальным (t-ТТТ) положением заместителей. Гетероциклический каркас ТТТ может быть дополнительно модифицирован различными заместителями для поиска более эффективных соединений.

Поскольку заместители могут содержать большое количество атомов, то для определения геометрического строения, энергии МО, частот колебаний молекул время, необходимое для квантово-химических расчетов, играет важную роль. Поэтому выбор оптимального варианта «метод/базис» желателен при рассмотрении однотипного класса соединений.

В настоящей работе выполнено квантово-химическое моделирование изомеров ТТТ, ТТТ-Ph₃ и ТТТ-(Ph-R₂)₃ с тангенциальным положением заместителей, где R=-OCH₃ или -OC₆H₁₃ (рис. 1), с использованием одного и того же метода расчета, но отличающегося наличием или отсутствием диффузных функций в базисном наборе: B97D/6-311++G** и B97D/6-311G**.

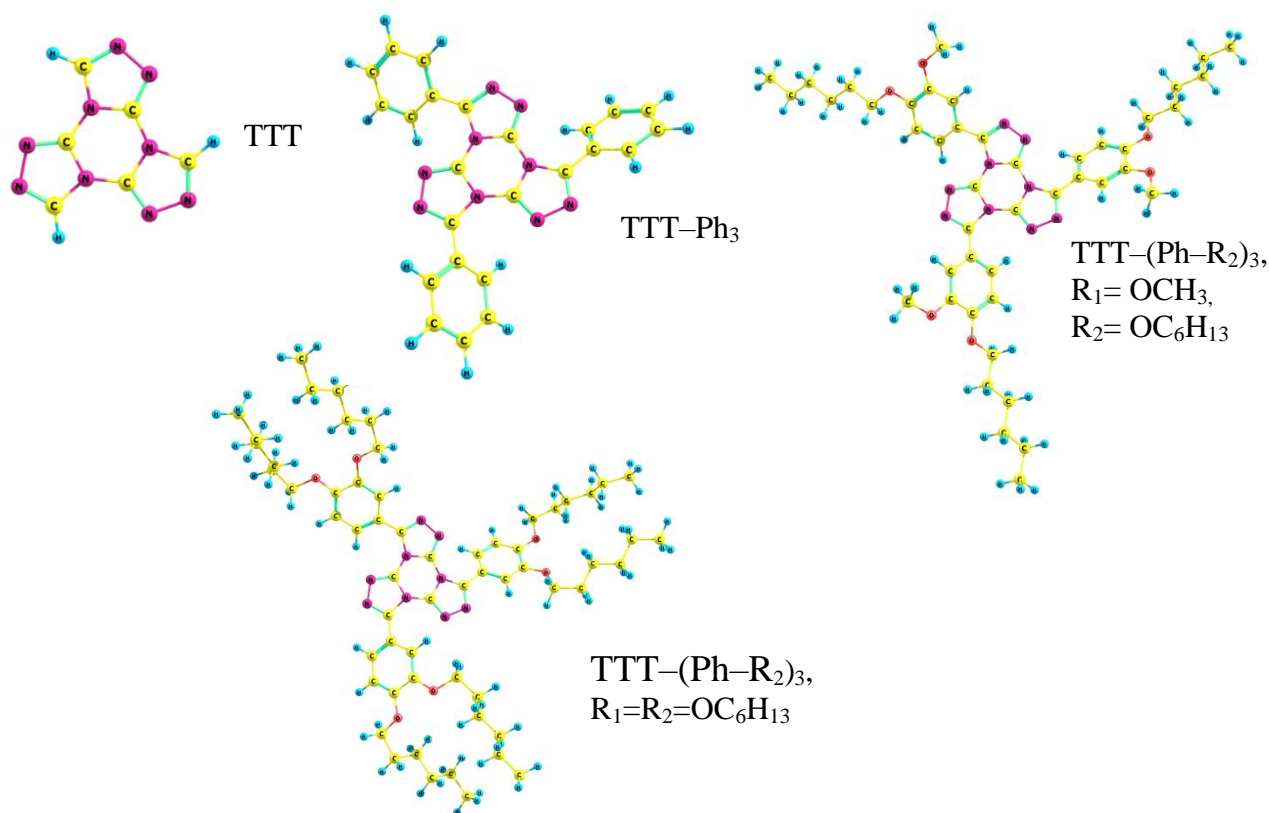


Рисунок 1. Структуры ТТТ, ТТТ-Ph₃ и ТТТ-(Ph-R₂)₃ где R=-OCH₃ или -OC₆H₁₃.

По результатам расчетов B97D/6–311G** и B97D/6–311++G** (Gaussian09) определено, что учет диффузных функций оказывает влияние на значения полной электронной энергии молекул, однако слабо влияет на геометрические параметры (разница между соответствующими межъядерными расстояниями составила 0.01 Å, углы изменяются в пределах от 1 до 5°) и значения дипольных моментов (табл. 1). Сравнение выполнялось для одних и тех же конформеров молекул.

Таблица 1. Геометрические и электронные характеристики TTT, TTT–Ph₃ и TTT–(Ph–R₂)₃.

	R = H	R = Ph	R ₁ =OCH ₃ , R ₂ =OC ₆ H ₁₃	R ₁ = R ₂ = OC ₆ H ₁₃
	6–311G**/6–311++G**			
ΔE*, ккал/моль	8.6/0	11.8/0	24.1/0	22.9/0
μ, D	0.01/0	0.57/0.70	0.29/0.22	0.36/0.31
r(C–C _{Ph}), Å	–	1.466/1.466	1.463/1.461	1.462/1.461
r(C _{Ph} –C _{Ph}), Å	–	1.412/1.411 1.396/1.397 1.402/1.403	1.400/1.400 1.401/1.400 1.400/1.402	1.401/1.405 1.401/1.400 1.400/1.402
r(C _{Ph} –O), Å	–	–	1.365/1.365 1.359/1.359	1.357/1.358 1.361/1.360
∠(NCC _{1Ph} C _{2Ph}), °	–	–35.1/–31.8// –36.2/–34.2	–25.8/–31.6// –30.1/–32.6	–27.7/–31.6// –30.0/–32.5

* ΔE = E_{6–311++G**} – E_{6–311G**}

Из графика граничных орбиталей (рис. 2) видно, что наличие или отсутствие диффузных функций в базисе не оказывает значительного влияния на донорно–акцепторные свойства исследуемых структур.

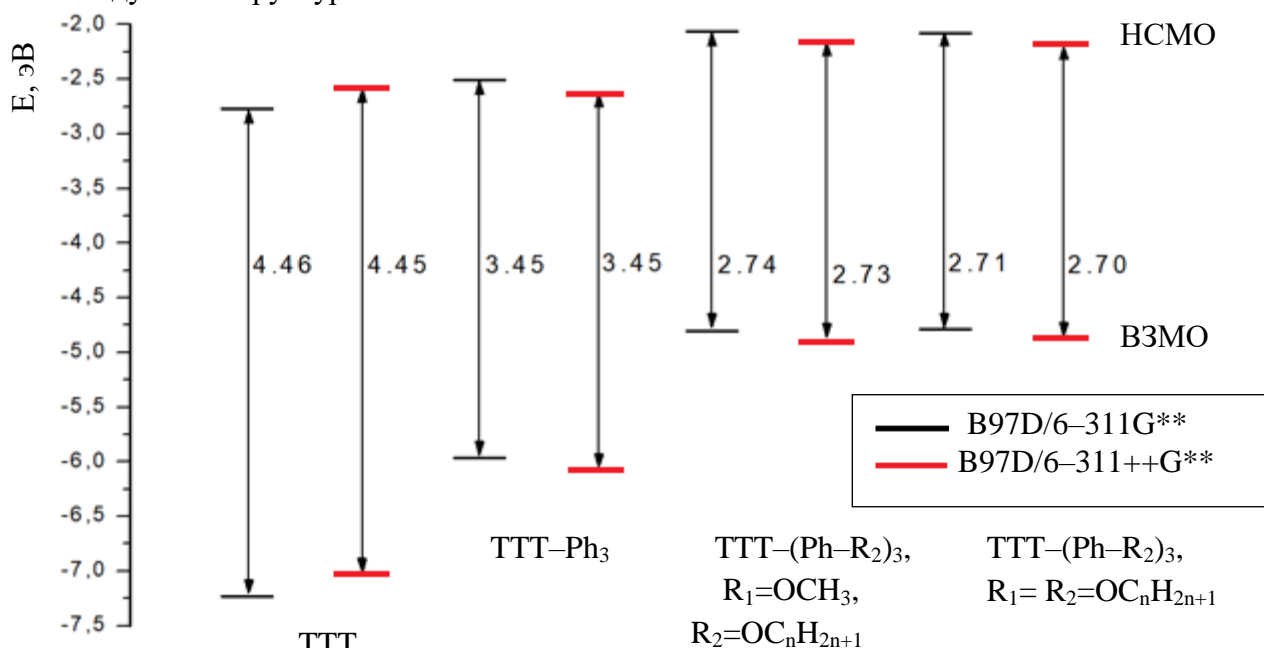


Рисунок 2. График ГО TTT по мере усложнения структуры и базиса.

На примере TTT и TTT–Ph₃ рассмотрим влияние диффузных функций базиса на энтропию.

Таблица 2. Значения энтропии для молекул ТТТ и ТТТ–Ph₃ по результатам расчетов с разными базисами.

	ТТТ		ТТТ–Ph ₃	
	6–311G**	6–311++G**	6–311G**	6–311++G**
S_{Total} , кал/моль*К	97.0	95.5	169.6	171.9
$S_{\text{Translational}}$	41.8	41.8	41.8	41.8
S_{Rot}	31.4	29.2	34.9	37.1
S_{Vib}	23.8	24.5	90.7	90.7

Выполнен расчет теоретических ИК–спектров рассматриваемых структур, определено, что общие тенденции в спектрах сохранены и положение большинства пиков в ИК спектре совпадают по результатам расчетов с использованием диффузных функций и без них. Из рисунка 3 следует, что учет диффузных функций в базисе незначительно влияет на относительную интенсивность полос в спектре.

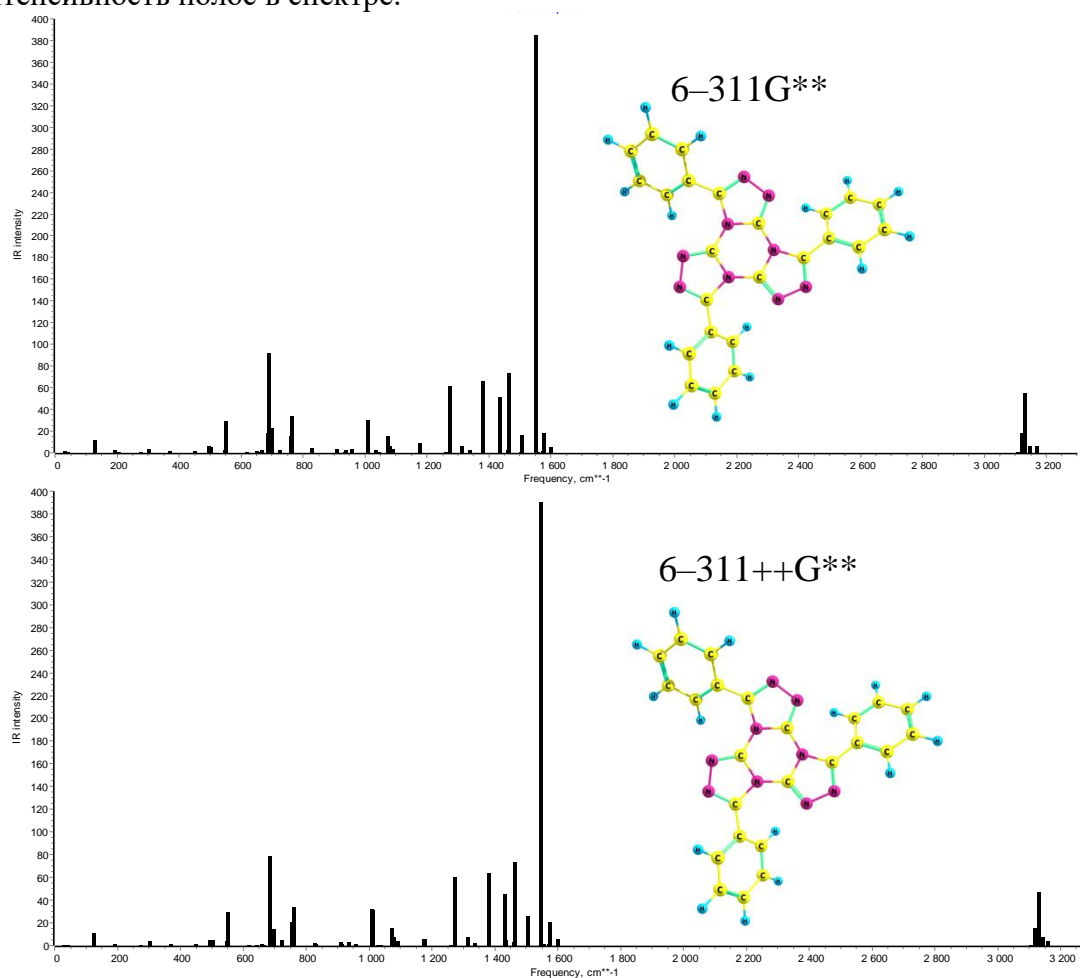


Рисунок 3. Теоретический ИК–спектр ТТТ–Ph₃.

Таким образом, добавление диффузных функций в базисный набор влияет на все параметры молекул. Из представленного материала видно, какие изменения в параметрах молекул можно ожидать при упрощении базисного набора. В том случае, когда для объяснения результатов эксперимента, основную роль играют тенденции в изменении геометрических и электронных характеристик молекул, то для оптимального соотношения «время расчета/качество данных» учет диффузных функций можно пренебречь.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ГЕКСАХЛОРБЕНЗОЛА И IN SILICO ПРОГНОЗ ТОКСИКОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

Сафрыгина В.А.

ФГБОУ ВО «Астраханский государственный университет им. В. Н. Татищева», г. Астрахань
E-mail: vinvinvin0@mail.ru

Несколько лет назад на Камчатке произошла экологическая катастрофа, вызвавшая широкий общественный резонанс. На побережье залива было найдено множество мертвой морской живности, к тому же, люди после контакта с водой, получили массовые химические ожоги. В последствии было установлено, что причиной катастрофы с большой вероятностью могла стать утечка ядовитых веществ с Козельского полигона ядохимикатов и пестицидов [1, 2]. В пробах грунта вблизи полигона были обнаружены опасные и запрещенные Стокгольмской конвенцией пестициды и их производные, включая гексахлорбензол, рис.1.

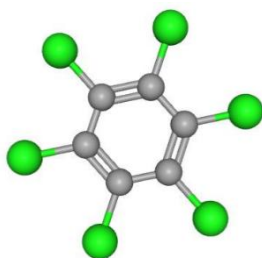


Рисунок 1. Структура гексахлорбензола

Необходимо отметить, что это не единственная катастрофа нашего времени. На просторах Интернета встречаются сведения о еще одной техногенной аварии, которая произошла на территории полигона токсичных отходов в г. Калуш Ивано-Франковской области Украины. В статье [3] указывается, что последнее захоронение гексахлорбензола на полигоне было проведено в ноябре 2000 года. По данным на 2013 г. в ходе проведенных очистных мероприятий с Калушского полигона было вывезено несколько десятков тыс. тонн опасных отходов гексахлорбензола на нейтрализацию в Великобританию [3, 4]. На данный момент сохраняется чрезвычайная обстановка, в связи с тем, что фиксируются превышения концентрации гексахлорбензола в почве хранилища и на территории его рекультивированного участка до 550,5 мг/кг и 292,0 мг/кг, соответственно (при норме ПДК 0,03 мг/кг). Как результат, эксперты фиксируют мутагенное загрязнение почвы, с целью сохранения за полигоном статуса объекта повышенной опасности.

В рамках большого вычислительного практикума ставится ключевая задача по поиску потенциальных антидотов к токсичным соединениям, в частности к гексахлорбензолу.

Для решения данной задачи необходимо провести несколько этапов моделирования:

- квантово-механическое изучение структуры C_6Cl_6 , расчет энергетических, зарядовых характеристик (основных дескрипторов) с применением параметризованного полуэмпирического PM7 метода и программы MOPAC 2016 [5];

- аналитическая оценка потенциального проявления токсикологических свойств с привлечением хемоинформационных ресурсов PASSonline [6], Admetlab 2.0 [7], PROTOX 3.0 [8] вычисление ADMET-параметров [9];

- установить потенциальные биологические мишени воздействия, выявить 3D-модели белков, ферментных систем с привлечением банка данных ProteinDataBank [10] и программного модуля AlphaFold [11];

- выполнить молекулярный докинг в системе « C_6Cl_6 – модель белка» методами молекулярной механики с применением вычислительного модуля AutoDock Vina на платформе SwissDock [12], установить потенциальные карманы, выделить аминокислотную/нуклеотидную последовательность, вычислить энергии связывания в системах взаимо-

ХI Всероссийская молодежная школа-конференция «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул»

действия, определить количество образовавшихся межмолекулярных водородных связей, гидрофобных контактов и др.

- выполнить скрининг потенциальных антидотов среди числа фармакологически активных соединений, выявить активные функциональные группы с применением алгоритмов машинного обучения и логического программирования;

- выполнить молекулярный докинг в системе взаимодействия «антидот – модель белка» «C₆Cl₆ – антидот» и провести перекрестную оценку энергетики процессов, подтвердить или опровергнуть активность предполагаемого антидота.

В данной работе представлены ключевые результаты первых двух пунктов вычислительного практикума. Для молекулы гексахлорбензол были получены следующие оптимальные структурные параметры: валентные углы по ароматическому кольцу $\angle C_{ap}C_{ap}C_{ap}$ составляют 119,99°, валентный угол $\angle ClC_1C_2$ составляет 120,008°. Длина химической связи C_{ap}–C_{ap} составляет 1,39Å, между C_{ap}–Cl составляет 1,744Å.

В таблицу 2 вынесены дополнительные параметры, полученные в результате квантово-химических расчетов, а также, QSAR-скрининга с использованием ресурсов PASSonline, ADMETlab 2.0 и PROTOX 3.0.

Таблица 1. Энергетические, физико-химические и фармакологические параметры C₆Cl₆

S_{cosmo} , 220,16 Å ²		энергии граничных МО, E _{МО} , эВ				количество связывающих МО 33		
V_{cosmo} , 241,02 Å ³		ВЗМО -10,382		НСМО -1,735		величина энергетической щели, ΔE, эВ 8,647		
		H _f , -49,280 кДж/моль				LogP 5,828		
nHA 0		nHD 0		$nRot$ 0		$nRing$ 1		Клиренс (CL) 8,889 мл/мин/кг
$nHet$ 6		TPSA 0,00 Å ²		LD ₅₀ , 1,035 г/кг (белая крыса) LD ₅₀ фосген 0,725 г/кг				Активен в отношении андрогенного рецептора (78%), транстиретины (72%), цитохромов: CYP1A2, CYP2C9
ГЭБ-барьер, 98%								
Канцероген, 51%								
Нейротоксин, 82%								
Экотоксин, 95%								
частоты колебаний функциональных групп, см ⁻¹								
квантово-механические вычисления						экспериментальные (справочные)		
валентные – V _s , V _{as}						валентные – V _s , V _{as}		
1070,0 C ₁₀ -C ₁₂ 1332,0 C ₇ -C ₉ 1386,5 C ₇ -C ₈ 1471,4 C ₈ -C ₁₀ 1668,3 C ₉ -C ₁₁ ; 800-590 C-Cl						C _{ap} ≡C _{ap} ~1600, ~1580, ~1500, ~1450 C-Cl 800-600		
энтальпия, кДж/моль			энтропия, Дж/(моль·К)			изобарно-изотермический потенциал, кДж/моль		
273К	298К	318К	273К	298К	318К	273К	298К	318К
28,50	32,72	36,22	423,52	438,29	449,65	-87,11	-97,86	-106,80
Токсические эффекты								
Pa /Pi	Нейтрофильный дерматоз 0,924/0,003 Полиорганная недостаточность 0,908/0,003 Психомоторные нарушения 0,826/0,013					Дрожь 0,901/0,006 Психомоторные нарушения 0,826/0,013 Канцерогенный, группа 1 (0,528/0,005)		

Предварительный анализ табличных данных позволяет сделать следующие выводы:

Нулевая величина топологической полярной поверхности (TPSA) дает представление о полярности соединения, тем самым, данный дескриптор служит моделью растворимости в

липидов. В данном случае, соединение легко способно абсорбироваться через клеточные мембраны из ЖКТ в кровоток [13-16].

Высокие значения коэффициента липофильности ($LogP$) свидетельствуют о высоком химическом родстве к органическому растворителю (октанолу), что также служит мерой оценки связывания с липидным слоем клеточной мембраны. При длительном воздействии на организм, за счет накопительного эффекта возможно проявление канцерогенных (51%) свойств. Прямое проявление мутагенных свойств гексахлорбензола не зафиксировано, поэтому, скорее всего, продукты распада будут обладать повышенной мутагенностью.

Средние значения клиренса (CL) позволяют сделать заключение о том, что данное соединение выводится из организма, однако довольно медленно и преимущественно через почки [17, 18].

Небольшие размеры, полярность и конформационная жесткость молекулы способствуют прохождению вещества через гематоэнцефалический барьер ($ГЭБ$) в головном мозге, о чем свидетельствуют результаты прогноза 98%.

Соединение также классифицируется как нейротоксин с высокой вероятностью (82%) и экотоксин (95%).

Необходимо отметить, что соединение токсически активно в отношении андрогенного рецептора (78%), который имеет важное значение для развития и поддержания мужского фенотипа. Также отмечена активность в отношении транстиретина (72%), т.е., белка, обеспечивающего транспорт тироксина, ретинола и других гормонов щитовидной железы. Нарушение иммунной системы приводит к серьезным последствиям для организма. Гексахлорбензол отнесен к 4 классу опасности, заметим близкое сходство параметров летальной дозы на уровне с фосгеном. С высокой степенью вероятности возможно проявление токсических эффектов, вызванных раздражением, покраснением кожи, дерматозами, психомоторными нарушениями.

Список литературы

1. К экологической катастрофе на Камчатке могла привести утечка ядохимикатов на Козельском полигоне 19.02.2021 г <https://postnews.ru/a/5592>
2. Ядохимикатам бой: на Камчатке решили судьбу самой «горячей» точки // Экология России - 17.03.2021 г. <https://ecologyofrussia.ru/kozelskiy-poligon-perestanet-ugrozhat/>
3. Солдатова В.В., Антонова О.М. Последствия воздействия гексахлорбензола на экосистему города Калуж // Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А., - Саратов, 2020 г. <https://dzen.ru/a/X8vn734wDXzKUXYz>
4. Литвиненко А. Ядовитый полигон уничтожат за три месяца <https://kp.ua/life/245897-yadovytyi-polyhon-unychtozhat-za-try-mesiatsa>
5. MOPAC2016, James J. P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA, [HTTP://OpenMOPAC.net](http://OpenMOPAC.net) (2016)
6. PASSonline, Filimonov D.A., Lagunin A.A., Glorizova T.A., Rudik A.V., Druzhilovskii D.S., Pogodin P.V., Poroikov V.V. (2014). Prediction of the biological activity spectra of organic compounds using the PASS online web resource. Chemistry of Heterocyclic Compounds, 50 (3), 444-457.
7. Admetlab 2.0, ADMETlab 2.0: an integrated online platform for accurate and comprehensive predictions of ADMET properties. Guoli Xiong, Zhenxing Wu, Jiakai Yi, Li Fu, Zhijiang Yang, Changyu Hsieh, Mingzhu Yin, Xiangxiang Zeng, Chengkun Wu, Xiang Chen, Tingjun Hou, Dongsheng Cao Nucleic Acids Res, 2021, 49, W5-W14.
8. Banerjee P., Kemmler E., Dunkel M., Preissner R.: ProTox 3.0: a webserver for the prediction of toxicity of chemicals Nucleic Acids Res (Web server issue 2024)
9. Маджидов Т.И., Баскин И.И., Антипин И.С., Варнек А.А. Введение в хемоинформатику (серия пособий) // Международный журнал экспериментального образования. – 2015. –

№ 10-2. – С. 198-200; URL: <https://expeducation.ru/ru/article/view?id=8613> (дата обращения: 03.10.2024).

10. Restraint Validation of Biomolecular Structures Determined by NMR in the Protein Data Bank (2024) bioRxiv 2024.01.15.575520; doi: 10.1101/2024.01.15.575520
11. Varadi, M et al. AlphaFold Protein Structure Database in 2024: providing structure coverage for over 214 million protein sequences. Nucleic Acids Research (2024).
12. Bugnon M, Röhrig UF, Goullieux M, Perez MAS, Daina A, Michielin O, Zoete V. SwissDock 2024: major enhancements for small-molecule docking with Attracting Cavities and AutoDock Vina. Nucleic Acids Res. 2024, 52 (W1), W324-W332. DOI: 10.1093/nar/gkae300.
13. Молекулы и модели: теория и практика <https://stepik.org/143494>
14. Банк данных об опасных веществах (HSDB) <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/source/hsdb/1724>
15. Агентство по регистрации токсичных веществ и болезней (ATSDR) <https://wwwn.cdc.gov/TSP/substances/ToxSubstance.aspx?toxid=115>
16. База данных пестицидов ЕС <https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/start/screen/active-substances/details/773>
17. Информация об опасных химических веществах и профессиональных заболеваниях <https://haz-map.com/Agents/774>
18. Toxin and Toxin Target Database (T3DB) <http://www.t3db.ca/toxins/T3D0093>

ОБ ОШИБКАХ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ, ВЫЗВАННЫХ ВКЛЮЧЕНИЕМ 4f-ЭЛЕКТРОНОВ В СОСТАВ ЭФФЕКТИВНЫХ ОСТОВНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Смирнов А.Н., Соломоник В.Г.

Ивановский государственный химико-технологический университет
sol@isuct.ru

Приближение эффективных остовных потенциалов (effective core potential, ECP) основано на предположении о допустимости непосредственного учета в расчетах только валентных электронов без существенного снижения точности результатов расчетов [1]. Это приближение весьма широко применяется в теоретических исследованиях свойств соединений тяжелых элементов, в т. ч. лантаноидов (Ln). Для атомов Ln в состав ECP нередко включают не только электроны остовных оболочек $1s-4d$, но и электроны $4f$ -оболочек ($4f^1-4f^{14}$), предполагая, что их участие в образовании химической связи незначительно. ECP, включающие в свой состав $4f$ -электроны, обычно называют псевдопотенциалами с большим размером острова (large-core pseudopotential, LPP) [2, 3].

Результаты предыдущих теоретических исследований [4, 5] показали, что межъядерные расстояния в молекулах соединений лантаноидов, рассчитанные с использованием LPP, заметно завышены по сравнению с полноэлектронными расчетами. Чтобы пролить свет на природу этих различий, мы выполнили следующие расчеты.

Методами Хартри–Фока (ХФ) и связанных кластеров в варианте CCSD(T) были рассчитаны длины связей r_e , валентные углы α_e и барьеры изгиба через линейную структуру $h = E(D_{\infty h}) - E(C_{2v})$ для молекул дигалогенидов европия EuX_2 ($X = F, Cl, Br, I$) с использованием LPP и в полноэлектронных (all-electron, AE) базисах. Оказалось, что результаты ХФ-расчетов с применением LPP находятся в разумном согласии с результатами полноэлектронных ХФ-расчетов: различия в величинах r_e и α_e не превышают 0.02 Å и 3° соответственно. Значительные различия между LPP и AE возникают только при учете корреляции, т.е. в расчетах CCSD(T). Это связано с тем, что приближение LPP исключает $4f$ -электроны из корреляционной процедуры.

Непосредственно оценить эффект корреляции $4f$ -электронов можно для молекул с полностью заполненными ($4f^{14}$) оболочками. Такую оценку мы провели в CCSD(T)-расчетах молекул $YbCl_2$ и $LuCl_3$. При этом базисные наборы, использованные с LPP, по качеству описания валентных оболочек, отличных от $4f$, не уступали полноэлектронным, поскольку они были применены в деконтрактированном виде и включали в себя поляризационные функции f - и g -типа. Результаты полноэлектронных расчетов, выполненных как с включением, так и без включения $4f$ -электронов в корреляционную процедуру (табл. 1), явно указывают на основную причину различий между LPP и AE: неучет корреляции $4f$ -электронов в LPP-расчетах.

Таблица 1. Рассчитанные методом CCSD(T) длины связей Ln–Cl (Å) в молекулах $YbCl_2$ (при линейной конфигурации ядер) и $LuCl_3$ (плоская структура симметрии D_{3h})

4f-корреляция		LPP	AE	LPP – AE
не учтена	$YbCl_2$	2.589	2.588	0.001
	$LuCl_3$	2.424	2.419	0.005
Учтена	$YbCl_2$		2.534	0.055
	$LuCl_3$		2.403	0.021

Сравнение результатов полноэлектронных и LPP-расчетов методом CCSD(T) указывает на значительные ошибки в предсказываемых приближением LPP параметрах молекул дигалогенидов иттербия: 0,1 Å в длинах связей и 12° в валентных углах молекул YbF_2 и $YbCl_2$. В

то же время структура более тяжелых галогенидов YbBr_2 и YbI_2 , являющаяся по данным полноэлектронных расчетов нелинейной, оказывается линейной при использовании LPP.

Полученные результаты свидетельствуют о важной роли корреляции 4f-электронов в теоретическом описании молекулярных параметров соединений Ln и указывают на ошибочность сделанного в работе [3] предположения: «... При переходе к концу ряда лантаноидов их 4f-орбитали приобретают всё более остовный характер ... поэтому их вклад в образование химической связи становится ничтожно малым».

Отметим, что LPP совершенно не пригодны для теоретического описания спектроскопических характеристик молекул соединений лантаноидов с открытыми оболочками. Такие молекулы обладают множеством низколежащих электронных состояний, принадлежащих различным конфигурациям $4f^n$ Ln. В их спектрах проявляется сложное сочетание вибронных (ян-теллеровских и псевдо-ян-теллеровских) и спин-орбитальных эффектов (см., например, работу [6]).

Таким образом, результатом выполненного нами исследования стала достоверная информация о величинах ошибок, возникающих при теоретическом описании Ln-содержащих систем с применением LPP Ln, и об источниках этих ошибок. Эта информация может быть полезна исследователям, применяющим в своих работах псевдопотенциалы с включением 4f-электронов в остов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №24-23-00534).

Список литературы

1. Computational methods in lanthanide and actinide chemistry, First edition. Ed. by M. Dolg. John Wiley & Sons, Ltd. 2015. 458 p.
2. Dolg M., Stoll H., Savin A., Preuss H. Theor. Chim. Acta 1989, 75, 173.
3. Dolg M., Stoll H., Preuss H. Theor. Chim. Acta 1993, 85, 441.
4. Dolg M., Stoll H., Preuss H. J. Mol. Struct (Theochem) 1991, 231, 243.
5. Hülsen M., Dolg M., Link P., Ruschewitz U. Theor. Chem. Acc. 2011, 129, 367.
6. Васильев О.А., Соломоник В.Г. Изв. вузов. Хим. и хим. тех. 2018, 61(3), 31.

ОСОБЕННОСТИ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ В МОЛЕКУЛАХ

Ph-Ph, Ph-C≡C-Ph и Ph-C≡C-C≡C-Ph

Сморозин С.В.¹, Твердова Н.В.¹, Гиричева Н.И.², Гиричев Г.В.¹

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново

²Ивановский государственный университет, Иваново

ssmo@yandex.ru

Методом DFT/B3LYP/сс-pVTZ рассчитаны потенциальные функции внутреннего вращения $U(\varphi)$ (ПФВВ) фенильных фрагментов в молекулах Ph-Ph (**1**), Ph-C≡C-Ph (**2**) и Ph-C≡C-C≡C-Ph (**3**). Рассчитанные точки ПФВВ аппроксимированы рядом Фурье по косинусам $\sum a_i \cos[i\varphi]$. Для всех молекул функции хорошо описывались шестью членами разложения. Уровни энергии получены при решении стационарного уравнения Шредингера методом диагонализации гамильтоновой матрицы, представленной в базисе тригонометрических функций в экспоненциальной форме.

Таблица 1. Коэффициенты разложения функций $U(\varphi)$ для молекул **1**, **2**, **3**

Молекула	a_0	a_2	a_4	a_6	a_8	a_{10}
Ph-Ph (1)	344.9	-106.1	340.6	58.4	21.6	11.3
Ph-C≡C-Ph (2)	155.4	-159.0	2.8	1.7	-2.8	2.9
Ph-C≡C-C≡C-Ph (3)	41.5	47.8	-1.0	-1.3	2.8	-2.5

В табл.2 представлены барьеры ВВ (V_0), частоты переходов между уровнями ν_{0-1} и ν_{9-10} , а также статистическая сумма Q для координаты ВВ, соответствующая $T=298K$. Во всех молекулах движения вдоль координаты φ представляют собой ангармонические торсионные колебания. Об ангармонизме свидетельствует разница между соседними уровнями, уменьшающаяся с ростом энергии.

Таблица 2. Характеристики ВВ для молекул **1**, **2** и **3**.

Молекула	$V_0, \text{см}^{-1}$	$\nu_{0-1}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{9-10}, \text{см}^{-1}$	Q
Ph-Ph (1)	744 и 671	53.0	45.1	16.2
Ph-C≡C-Ph (2)	310	18.8	15.8	24.8
Ph-C≡C-C≡C-Ph (3)	91	9.8	4.7	37.0

Молекула 1. На рис.1 показан график $U(\varphi)$ и уровни энергии внутреннего вращения.

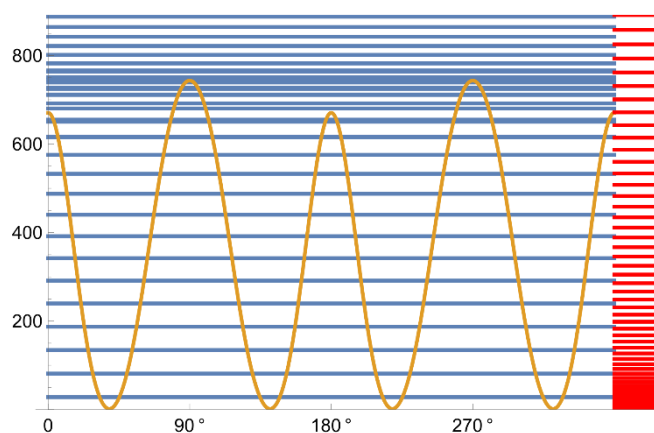


Рисунок 1. Потенциальная функция $U(\varphi)$ и уровни энергии внутреннего вращения (синий цвет), уровни энергии свободного вращения показаны красным цветом.

Минимум $U(\varphi)$ соответствует конфигурации молекулы **1** с торсионным углом $\varphi = 39.2^\circ$ (рис. 2), а два типа седловых точек с близкой энергией относятся, соответственно, к плоской структуре молекулы ($\varphi=0^\circ, 180^\circ$) и структуре с взаимно перпендикулярным положением плоскостей ($90^\circ, 270^\circ$) двух фенильных фрагментов ($V_{\text{пл}}=671, V_{\perp}=744 \text{ см}^{-1}$).

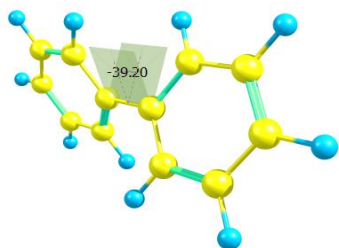


Рисунок 2. Равновесная конфигурация молекулы

Вид $U(\varphi)$ определяется конкуренцией донорно-акцепторного взаимодействия между π -системами двух фенилов, приводящей к расширению делокализации π -электронов, и стерическим отталкиванием, которое максимально для плоской структуры. Изменение расстояний между уровнями энергии соответствует переходу от торсионного колебания к заторможенному вращению, а затем к свободному вращению (рис.1).

Молекула 2 имеет плоскую равновесную конфигурацию D_{2h} симметрии. Структура с взаимно перпендикулярным положением плоскостей двух фенильных фрагментов отвечает седловой точке на ПФВВ. Благодаря линейному фрагменту $-C\equiv C-$ стерическое отталкивание между фенильными фрагментами практически отсутствует. Поэтому вид функции $U(\varphi)$ и барьер ВВ определяется разницей в энергии донорно-акцепторных взаимодействий между орбиталями фенильных групп и линейного фрагмента при разных значениях φ (рис.3).

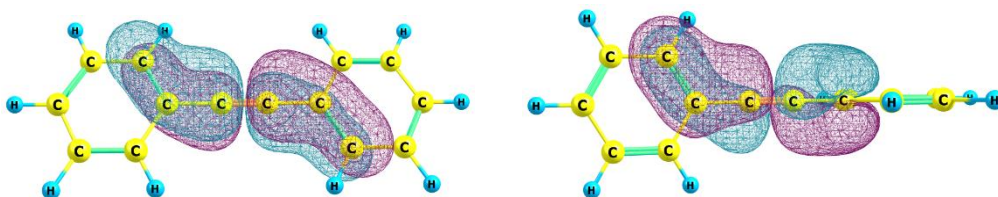


Рисунок 3. Донорно-акцепторные взаимодействия между NBO $\pi(C_{\text{Ph}}-C_{\text{Ph}})$ и $\pi^*(C-C)$ для плоской конфигурации молекулы **2** (слева) и седловой точки (справа).

При удлинении углеродной линейной цепи (молекула **3**) происходит дальнейшее понижение барьера и увеличение статистической суммы для координаты ВВ (табл.2).

Молекула 3 имеет D_{2h} симметрию (рис. 4). В ней наряду с сильным донорно-акцепторным взаимодействием π -NBO линейной цепи (35.3 ккал/моль), как и в молекуле **2**, существует сильное взаимодействие между π -NBO цепи и π -NBO фенильных фрагментов (29.1 ккал/моль). В молекуле **3** π_x -делокализация охватывает $\text{Ph}-\text{C}_2\equiv\text{C}_1-\text{C}_1'\equiv\text{C}_2'-\text{Ph}'$ фрагмент (т.е. всю молекулу, ось x перпендикулярна плоскости молекулы), а π_y -делокализация лишь $\text{C}_2\equiv\text{C}_1-\text{C}_1'\equiv\text{C}_2'$ фрагмент (рис.4), что выражается в наличии небольшой эллиптичности ε линейной цепи.

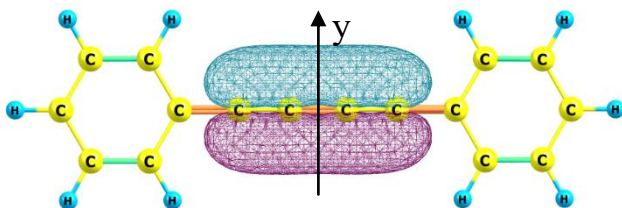


Рисунок 4. π_y -делокализация в линейном фрагменте $\text{C}_2\equiv\text{C}_1-\text{C}_1'\equiv\text{C}_2'$

XI Всероссийская молодежная школа-конференция «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул»

С удлинением углеродной цепи различие в энергии конфигураций D_{2h} и D_{2d} симметрии становится меньше, а колебательно-вращательное взаимодействие выше, что отражается в значениях частот переходов и статистической суммы торсионной координаты (табл.2).

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 20-13-00359).

СОВРЕМЕННАЯ КВАНТОВАЯ ХИМИЯ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ЛАНТАНОИДОВ: ДОСТИЖЕНИЯ И ПРОБЛЕМЫ

Соломоник В.Г.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново
sol@isuct.ru

В докладе обсуждены основные трудности и препятствия, возникающие перед квантовыми химиками, пытающимися с *достаточно высокой точностью* описать строение, спектры, внутримолекулярную динамику и термодинамические свойства соединений переходных металлов и лантаноидов. Дан краткий обзор методов преодоления этих препятствий. Перечислены наиболее актуальные, но до сих пор не решенные задачи, стоящие перед неэмпирической спектроскопией соединений d- и f-металлов.

Значительная часть материала доклада основана на результатах исследований, выполненных за последние годы в Лаборатории квантовой химии ИГХТУ [1–12].

Исследования [11,12] состоялись благодаря поддержке Российского научного фонда (проект №24-23-00534).

Список литературы

1. Solomonik V.G., Smirnov A.N., Navarkin I.S. “Composite vibrational spectroscopy of the group 12 difluorides: ZnF_2 , CdF_2 , and HgF_2 ”. J. Chem. Phys. 2016, 144, 144307.
2. Solomonik V.G., Smirnov A.N. “Toward chemical accuracy in *ab initio* thermochemistry and spectroscopy of lanthanide compounds: assessing core–valence correlation, second-order spin–orbit coupling, and higher order effects in lanthanide diatomics”. J. Chem. Theory Comp. 2017, 13(11), 5240.
3. Васильев О.А., Соломоник В.Г. «Неэмпирическое моделирование инфракрасного спектра молекулы трифторида церия с выходом за пределы приближения Борна–Оппенгеймера». Известия вузов. Химия и химическая технология 2018, 61(3), 31.
4. Smirnov A.N., Solomonik V.G., Yurchenko S.N., Tennyson J. “Spectroscopy of YO from first principles”. Phys. Chem. Chem. Phys. 2019, 21, 22794.
5. Смирнов А.Н., Соломоник В.Г. «Спектроскопические и термохимические свойства соединений актиноидов из первых принципов: молекулы монооксидов тория и америция». Известия вузов. Химия и химическая технология 2020, 63(2), 4.
6. Nandipati K.R., Vasilyev O.A., Navarkin I.S., Solomonik V.G., Domcke W. “First-principles study of large-amplitude dynamic Jahn–Teller effects in vanadium tetrafluoride”. J. Chem. Phys. 2020, 152, 094304.
7. Vasilyev O.A., Nandipati K.R., Navarkin I.S., Solomonik V.G., Domcke W. “Strong static and dynamic Jahn–Teller and pseudo-Jahn–Teller effects in niobium tetrafluoride”. J. Chem. Phys. 2021, 154, 124305.
8. Smirnov A.N., Solomonik V.G. “Accurate spectroscopy, dipole moment, and ionization energy of gadolinium monoxide from high-level electronic structure calculations”. Chem. Phys. Lett. 2022, 806, 139980.
9. Smirnov A.N., Solomonik V.G. “A route to high-accuracy *ab initio* description of electronic excited states in high-spin lanthanide-containing species: A case study of GdO ”. J. Chem. Phys. 2023, 159, 164304.
10. Yurchenko S.N., Brady R.P., Tennyson J., Smirnov A.N., Vasilyev O.A., Solomonik V.G. “ExoMol line lists – LIII: empirical rovibronic spectra of yttrium oxide”. Monthly Notices of the Royal Astronomical Society 2024, 527, 4899.
11. Smirnov A.N., Navarkin I.S., Solomonik V.G. “Molecular structure and spectra of ytterbium dihalides from first principles”. Mol. Phys. 2024, Article e2394626.

12. Smirnov A.N., Solomonik V.G. “Composite ab initio vibrational spectroscopy and thermochemistry of low-valency lanthanide compounds: europium dihalides EuX_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)”. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2024, 26, 24870.

МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СХЕМЫ ФОТОВОССТАНОВЛЕНИЯ НИТРОСОЕДИНЕНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ДОНОРА ВОДОРОДА

Сорокина Т.М., Овсянников Д.В.

Национальный исследовательский

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород
ovsyannikov@chem.unn.ru

Химия нитросоединений вызывает значительное внимание как в практическом, так и в теоретическом аспектах. Нитрометан является одним из наиболее простых представителей этого класса соединений. Особенно важным является фотохимическое восстановление таких веществ в присутствии молекул, содержащих аминогруппы. Особое внимание привлекают образующиеся частицы с азот-азотными связями. Эта реакция может быть важной для синтеза подобных структур.

Нитроалканы представляют собой бесцветные жидкости с высокими для их молекулярных масс температурами кипения: нитрометан кипит при 101.2 °С. Оба атома кислорода в нитрогруппе находятся на равном расстоянии от атома азота (0.122 нм), а углы C—N—O равны 120°. Об этом говорят данные метода дифракции электронов и рентгеноструктурного анализа. При этом, следует иметь ввиду, что стандартное значение длины простой связи N—O равно 0.136 нм, а двойной связи N=O — 0.115 нм. Времена жизни нитросоединений (НС) в возбужденных синглетных состояниях близки к 10^{-12} с. За это время возбужденная молекула НС либо переходит в триплетное состояние за счет интеркомбинационной конверсии (ИКК), либо изомеризуется до органического нитрита. Эту перегруппировку можно осуществить как фотохимическим, так и термическим способом. Исследования последних лет показали, что, хотя энергии активации прямой и обратной реакций близки, но переход из одного в другое затруднен, так как энергия активации его равна 167.4-209.2 кДж/моль, и, следовательно, реакцию легче провести фотохимически.

Реакции с участием алифатических НС изучены гораздо меньше, чем с ароматическими. Это обусловлено низкими квантовыми выходами молекул в триплетном состоянии. Квантовый выход фоторазложения нитрометана (НМ) по связи C—N достигает 0.29. Методом ЭПР подтверждено наличие NO₂-частиц при фотолизе НМ. Реакция разложения алифатических НС по связи C—N под действием света считается основной. К примеру, для НМ она происходит при длине волны 193 нм и изучена достаточно подробно в ряде экспериментальных и теоретических работ. В литературе эту реакцию связывают с (σ, σ^*)-переходом. В системе «НМ – амин» может происходить разрыв связи C – N с достаточно высокой энергией активации при ориентации амина к метильной группе и без действия света. Расчёты, проведенные методом МР4 предсказывают значение энергии активации 50.0 ккал · моль⁻¹. Также НМ способен к образованию водородных связей в растворах, например, с первичными спиртами: этанолом, пропанолом-1, бутанолом-1. Аналогично, алифатические НС образуют связи с кислотами и ионами.

Интерес представляет и другая возможная реакция – фотовосстановление НС до амина. В этом случае нитрогруппа будет вести себя как нуклеофил и присоединять атом водорода от различных молекул. Для этого НС претерпевает (n, π^*)-переход, в результате чего неподеленная пара электронов атома азота распределяется по нитрогруппе. Таким образом, реакционная способность НС увеличивается. В работах ученых из разных стран сообщалось, что подобная реакция происходит в присутствии аминов гораздо быстрее, чем при участии других соединений: спиртов, тиолов и др. Ранее была проведена работа по изучению возможности переноса атома водорода от амина к НС в триплетном электронном состоянии. Установлен интересный факт: перенос атома водорода от метильной группы менее предпочтителен, чем перенос от аминогруппы. Это объясняется формированием дополнительной связи между атомом кислорода НС и атомом азота амина. В этом случае энергия активации переноса ато-

ма водорода существенно уменьшается. Аналогичное поведение выявлено у соединений фосфора. Представители 4 и 6 групп Периодической системы не проявляют подобных свойств.

Несмотря на большое количество работ, связанных с подобными реакциями, найти общий механизм реакции в литературе нельзя. Обычно авторы работ предлагают различные катализаторы или фотокатализаторы, но единого мнения относительно реакционной схемы нет. Данная работа посвящена проработке вопроса о механизме взаимодействия триплетного нитрометана с диметиламином как простейших представителей своих классов соединений. Известно, что в подобных системах реакция может идти под действием УФ-света без добавления катализатора.

Рассмотрены следующие предполагаемые реакции:

1. ${}^3\text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{HN}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{NO}_2\text{H}\cdot + \cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$
2. ${}^3\text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{HN}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{NO}_2\text{H}\cdot + \text{HNCH}_3\text{CH}_2\cdot$
3. $\text{CH}_3\text{NO}_2\text{H}\cdot + \text{HN}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{NO}_2\text{H}_2 + \cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$
4. $\text{CH}_3\text{NO}_2\text{H}\cdot + \text{HN}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{NO}_2\text{H}_2 + \text{HNCH}_3\text{CH}_2\cdot$
5. $\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2 + \text{HN}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow \text{HN}(\text{CH}_3)_2 + \text{HNCH}_3\text{CH}_2\cdot$
6. $\text{CH}_3\text{NO}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
7. $2 \cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$
8. $2 \text{HNCH}_3\text{CH}_2\cdot \rightarrow \text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3$
9. $\text{CH}_3\text{NO}_2\text{H}\cdot \rightarrow \text{CH}_3\text{NO} + \text{OH}\cdot$
10. $\text{CH}_3\text{NO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{NOH}_2\cdot$
11. $\text{CH}_3\text{NOH}_2\cdot \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}\cdot + \text{OH}\cdot$

Для перечисленных реакций были рассчитаны изменения свободных энергий Гиббса реакции и изменения стандартных энтальпий при нормальных условиях и температуре 298.15 К. Вычисления проводились в программе Огса версии 5.0.3. Результаты вычислений методом $\omega\text{B97X-D3/def2-TZVPP}$ представлены в таблице 1.

Таблица 1. Изменения стандартных энтальпий и энергий Гиббса исследуемых реакций.

Реакция	$\Delta_r H^\circ(298.15)$, кДж/моль	$\Delta_r G^\circ(298.15)$, кДж/моль
1	-50.66	-54.37
2	-56.32	-59.03
3	+97.96	+95.95
4	+92.31	+91.28
5	-5.65	-4.66
6	-41.64	-89.50
7	-192.85	-126.54
8	-285.95	-226.67
9	+158.14	+114.20
10	-127.93	-90.96
11	+257.43	+210.75

Из таблицы следует, что образование частицы $\text{CH}_3\text{NO}_2\text{H}_2$ происходить не должно. Одновременно с этим и самопроизвольный отрыв OH -радикала от частицы $\text{CH}_3\text{NO}_2\text{H}\cdot$ происходить не может. Предположительно, реакция должна идти через образование нитрозометана. В докладе на конференции будет представлена реакционная схема, включающая его образование.

В ходе выполнения работы была написана программа для упрощения извлечения термодинамических параметров из файлов с результатами расчетов. Программа была названа Tati. Ее интерфейс представлен на рисунке 1. Функционал программы позволяет отбирать файлы по расширению .out и находить в них строки с искомой информацией. Реализованы

XI Всероссийская молодежная школа-конференция «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул»

горячие клавиши для быстрой работы. Особенностью программы является сохранение информации об открытых ранее файлах. На данном этапе разрабатываются новые возможности и более гибкий интерфейс.

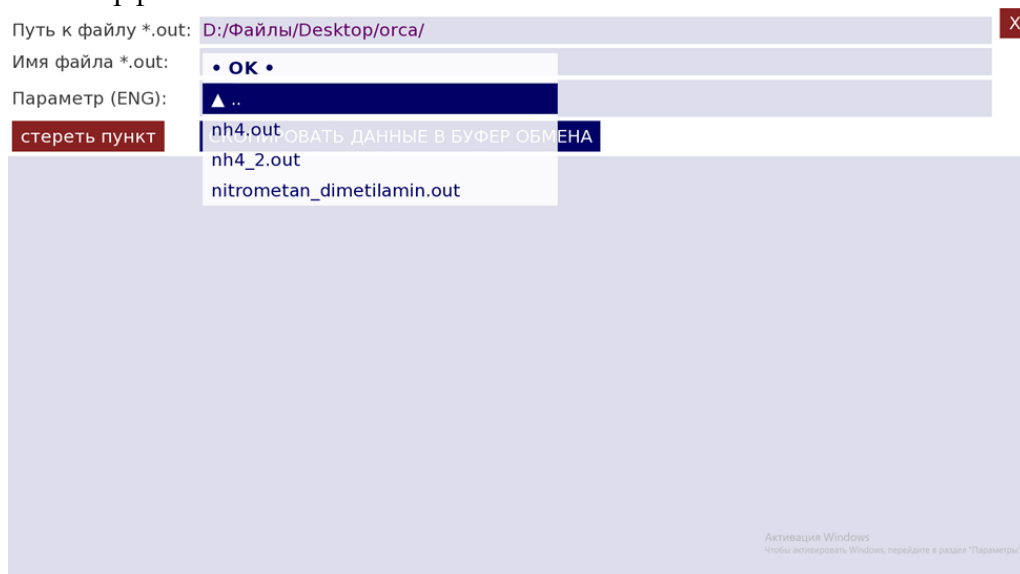


Рис. 1. Интерфейс программы Tati.

УСТАНОВЛЕНИЕ СВЯЗИ МЕЖДУ СТРУКТУРОЙ И СВОЙСТВАМИ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ: РОЛЬ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЁТОВ

А. Ю. Сосорев^{1,2}

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет

² Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН

e-mail: sosorev@physics.msu.ru

Одним из важных преимуществ органической (опто)электроники является то, что структура органических полупроводников (ОП) позволяет варьировать свойства этих материалов в широком диапазоне за счёт молекулярного дизайна. Для эффективного выбора наиболее подходящих материалов среди практически неограниченного множества олигомеров и полимеров необходим целенаправленный поиск материалов с требуемыми характеристиками. Скрининг и молекулярный дизайн таких ОП на основе компьютерного моделирования представляется наиболее перспективным методом этого поиска. Однако, если свойства отдельных молекул можно достаточно точно предсказать с помощью квантово-химических расчётов, то предсказание молекулярной упаковки (в частности, кристаллической структуры в кристаллических ОП) и связанных с ней свойств (например, подвижности зарядов) остаётся насущной проблемой для моделирования. В свете этого, установление связей между молекулярной структурой, кристаллической структурой и свойствами ОП крайне полезно для дизайна новых перспективных материалов.

В настоящем докладе будут освещены примеры выявленных связей, в частности, влияние введения в молекулы ОП различных функциональных групп и электроотрицательных атомов (азота и фтора) на межмолекулярные взаимодействия и кристаллическую упаковку. Особое внимание будет уделено влиянию молекулярной структуры на динамический беспорядок – тепловые флуктуации интегралов переноса заряда между молекулами, которые, согласно современным представлениям, ограничивают транспорт заряда в наиболее эффективных ОП. В итоге, будет проанализировано, как небольшие изменения молекулярной структуры влияют на подвижность зарядов в кристаллических ОП. Наконец, будет рассмотрено влияние молекулярной структуры на транспорт заряда в экзотических для органической электроники материалах – биополимерах ДНК и РНК.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 22-72-10056).

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА КООРДИНАЦИЮ КЛАСТЕРОВ M_4 , M_9 , M_{19} С АРОМАТИЧЕСКИМИ ЗВЕНЬЯМИ СТИРОЛ-ДИВИНИЛБЕНЗОЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ В ОТСУТСТВИИ РАСТВОРИТЕЛЯ

Быков А.В., Демиденко Г.Н., Спиридонова Ю.В.

Тверской государственный технический университет, Тверь
julia.v.spiridonova@mail.ru

Стирол-дивинилбензолные сополимеры и их функционализированные аналоги широко используются в современной промышленности как сорбенты, ионообменные смолы, резервуары для хранения водорода, а также как стабилизаторы металлосодержащих гетерогенных каталитических систем. Так в работе [1] показана возможность стабилизации наночастиц палладия в таких полимерах и применимость этих систем в реакциях гидрирования алкинолов. Системы на основе рутения, палладия, платины могут с успехом применяться в гидрировании и окислении сахаридов [2]. Могут эффективно использоваться в жидкофазном [3] и сверхкритическом гидрировании аренов [4] и других процессах. Для формирования большинства таких металлосодержащих каталитических систем гидрирования и окисления требуется восстановление металла из его прекурсора, в том числе при температурах до 300 °С в токе водорода или пиролиз прекурсора в токе азота. Как показано в работе [5] восстановление при несколько больших температурах приводит к деградации каркаса стирол-дивинилбензолных сополимеров. И если изменение состава функциональных групп и пористости таких полимеров с ростом температуры хорошо изучены, то процессы нуклеации металлов и причины формирования и стабилизации наночастиц малых размеров в таких средах на данный момент до конца не раскрыты.

Работа посвящена изучению адсорбции и подвижности кластеров металлов Pd, Ru, Ni в среде стирол-дивинилбензольного сополимера и состоит из двух частей. Первая часть посвящена поиску основного состояния кластеров M_4 , M_9 , M_{19} никеля, рутения и палладия, определения энергии когезии этих кластеров и энергии адсорбции молекул бензола, имитирующих фенильные радикалы полимера, на кластеры металлов. Во второй части работы подобраны потенциалы Ленарда-Джонса, позволяющие воспроизвести геометрии и энергии рассчитанные на первом шаге, и методами молекулярной динамики изучена координация и подвижность кластеров M_4 , M_9 , M_{19} в среде макромолекулы сополимера стирол-дивинилбензола при температурах от 25 до 300 °С.

Расчёты геометрии и энергий когезии кластеров металлов состава M_4 , M_9 , M_{19} , а также расчёты геометрии и энергии адсорбции молекул бензола на эти кластеры проведены на уровне теории функционала плотности и не ограничены по спину. Учёт релятивистских эффектов выполнен применением ZORA-формализма. В расчётах использован обменно-корреляционный функционал BP и полноэлектронный базисный набор def2-TZVP для атомов углерода и водорода. Для атомов металлов применён базисный набор old-ZORA-TZVP. Все квантово-химические расчёты выполнены в программном пакете Orca 5.0.3.

Результаты квантово-химического моделирования представлены в таблицах 1 и 2. Рассчитанные энергии когезии для кластеров M_4 , M_9 , M_{19} в основном состоянии составляют -235.1, -289.8, -331.3 кДж/(моль·атом) для Pd, -396.6, -500.6, -567.5 кДж/(моль·атом) для Ru, и -194.8, -266.5, -308.7 кДж/(моль·атом) для Ni. Энергия когезии ожидаемо растёт с увеличением среднего координационного числа атомов в кластере. Увеличение числа атомов в кластере закономерно приводит к увеличению мультиплетности основного состояния системы. При исследовании адсорбции молекул бензола, имитирующих фенильные кольца стирол-дивинилбензольного сополимера, показано, что адсорбция каждой следующей молекулы бензола энергетически менее выгодна, чем адсорбция предыдущей молекулы, а длина связи металл-C.sp² в среднем незначительно увеличивается.

Таблица 1. Мультиплетность основного состояния кластера и средняя длина связи металл-металл в Å.

Кластер	Pd 2S+1	Pd <M-M>	Ru 2S+1	Ru <M-M>	Ni 2S+1	Ni <M-M>
M ₄	3	2.59	1	2.47	5	2.29
M ₉	3	2.66	1	2.54	9	2.34
M ₁₉	9	2.71	13	2.58	13	2.38

Таблица 2. Энергии адсорбции n молекул бензола на кластер (кДж/моль) и средняя длина связи M-C.sp² в Å.

Кластер	Молекул бензола	M ₄	M ₉	M ₁₉
Pd	1	-145.9 (2.25)	-116.2 (2.24)	-110.3 (2.24)
	2	-200.4 (2.23)	-326.7 (2.21)	-218.5 (2.25)
	3	-256.6 (2.23, 2.35)	-437.1 (2.21, 2.32)	-330.0 (2.26)
	4	-286.1 (2.23, 2.35)	-515.3 (2.23, 2.32)	-360.3 (2.29)
Ru	1	-234.7 (2.18)	-188.3 (2.22)	-121.6 (2.23)
	2	-330.0 (2.24)	-303.6 (2.20)	-233.5 (2.23)
	3	-449.5 (2.27)	-618.9 (2.24)	-383.7 (2.24)
	4	-495.9 (2.16, 2.21)	-704.3 (2.24)	-489.9 (2.25)
Ni	1	-116.6 (2.05)	-131.9 (2.08)	-135.1 (2.05)
	2	-207.2 (2.19)	-241.0 (2.09)	-276.1 (2.06)
	3	-229.8 (2.08, 2.10)	-329.5 (2.09)	-353.9 (2.07)
	4	-282.4 (2.08, 2.15)	-394.8 (2.10)	-491.6 (2.08)

Для исследования методом молекулярной динамики координации и подвижности кластеров в среде сополимера стирола и дивинилбензола была сконструирована макромолекула сополимера стирол-дивинилбензола, которая содержит 11 %моль дивинилбензола, что с одной стороны обеспечивает молекуле конформационную подвижность, а с другой достаточную жёсткость для предотвращения схлопывания микропор. Для построения макромолекулы был применён принцип построения дендримера повторяющимся блоком, содержащим дивинилбензол, соединённый с четырьмя цепочками, содержащими по два фрагмента стирола. Центральный блок и блоки в слоях распределены как: 1x4x12x36x108x324. Концевые связи макромолекулы закрыты метильными радикалами. Всего макромолекула содержит 74082 атома.

Исследование координации кластеров металлов и их подвижности проводилось методом молекулярной динамики с применением DREADING потенциала [6] в гармоническом приближении в NVT-условиях в программе LAMMPS. Для описания взаимодействия металл-металл в кластерах и металл-элемент (C.sp², C.sp³, H.sp², H.sp³) полученных по данным квантово-химических расчётов в этой работе были подобраны потенциалы Ленарда-Джонса, которые воспроизводят энергию когезии кластера, энергию адсорбции бензольных колец и длины связей металл-металл и металл-C.sp². Моделирование методом молекулярной динамики проведено с применением термостата Нозе-Хувера. Временной шаг 0,1 фс. Исследование проводилось при температурах 25 и 300 °С. Для чего макромолекула полимера балансировалась при 300 °С в течении 1000 пс – до стабилизации энергии системы, после чего в каждом эксперименте с Pd случайным образом расставлялось 15 кластеров M₄, 10 кластеров M₉ и 5 кластеров M₁₉. Затем система балансировалась при 300 °С в течении 200 пс для захвата кластеров полимером и их адаптации под химическое окружение. После чего динамика системы регистрировалась на протяжении 100 пс при 300 °С. Затем система охлаждалась до температуры 25 °С со скоростью 1 °С/пс и регистрировалась динамика системы при 25 °С в течении

100 пс. Эксперимент повторялся 10 раз. Расстановка кластеров рутения и никеля повторяла расстановку кластеров палладия.

Результаты исследования методом молекулярной динамики адсорбции кластеров полимером представлены в таблице 3. При всех исследованных температурах наблюдается как плоская, так и наклонная адсорбция фенильных радикалов полимера на кластеры металла. При этом плоская адсорбция преобладает. Повышение температуры с 25 до 300 °С не приводит к изменению числа фенильных радикалов, адсорбированных на кластерах M_4 , которое составляет 2-2,6 в зависимости от природы металла. При этом наблюдается корреляция не с энергией адсорбции фенильного радикала полимера, а с длиной связи металл-металл. Очевидно, что геометрический эффект химического окружения играет основную роль для всех кластеров M_4 при сравниваемых энергиях адсорбции. Для кластеров M_9 и M_{19} при повышении температуры системы с 25 до 300 °С среднее количество адсорбированных фенильных радикалов уменьшается на 0,1 и 0,2-0,4 для Pd, Ni и Ru соответственно. Количество адсорбированных фенильных радикалов также коррелирует с длиной связи металл-металл, но не с энергией адсорбции молекул бензола на изучаемые кластеры. Из таблицы 3 видно, что нагрев системы приводит как к частичной десорбции фенильных колец, так и к их переориентации с плоской на наклонную адсорбцию. Этот эффект более очевиден для Pd, имеющего больший размер кластеров, чем для Ni.

Таблица 3. Среднее число бензольных колец стирол-дивинилбензольного сополимера, координированного с кластером.

Кластер	300 °С			25 °С		
	всего	плоско	наклонно	всего	плоско	наклонно
Pd ₁₉	4.8	4.4	0.4	5.0	4.6	0.4
Pd ₉	3.6	2.9	0.7	3.7	3.1	0.6
Pd ₄	2.6	2.0	0.6	2.6	2.1	0.5
Ru ₁₉	3.6	3.2	0.4	4.0	3.8	0.2
Ru ₉	3.2	2.8	0.4	3.3	2.9	0.4
Ru ₄	2.2	2.1	0.1	2.1	2.0	0.1
Ni ₁₉	3.6	3.4	0.2	3.8	3.6	0.2
Ni ₉	2.3	2.2	0.1	2.4	2.3	0.1
Ni ₄	2.0	1.7	0.3	2.0	1.9	0.1

Сравнение полученных данных показало, что энергия адсорбции кластеров M_{19} на полимере составляет 490-550 кДж/моль при 25 °С и снижается на 20-50 кДж/моль при повышении температуры до 300 °С в следствие десорбции некоторой части фенильных радикалов полимера или их переориентации из плоско адсорбированных в наклонно адсорбированные структуры. Таким образом, металлические кластеры прочно удерживаются полимером в отсутствие растворителя, и их миграция в среде стирол-дивинилбензольного сополимера в отсутствие растворителя невозможна даже при температуре 300 °С.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант 23-23-00090.

Список литературы

1. Nikoshvili L. Z., Popov A. Y., Bykov A. V., Sidorov A. I., Kiwi-Minsker L. *Molecules*, 2022, 27(12), 3842. doi: 10.3390/molecules27123842
2. Manaenkov O., Nikoshvili L., Bykov A., Kislitsa O., Grigoriev M., Sulman M., Matveeva V., Kiwi-Minsker L. *Molecules* 2023, 28(24), 8126. doi:10.3390/molecules28248126

3. Bakhvalova E.S., Pinyukova A.O., Mikheev A.V., Demidenko G.N., Sulman M.G., Bykov A.V., Nikoshvili L.Z., Kiwi-Minsker L. *Molecules*, 2021, 26(15), 4687. doi: 10.3390/molecules26154687
4. Bykov A.V., Alekseeva D.V., Demidenko G.N., Vasiliev A.L., Nikoshvili L., Kiwi-Minsker L. *Catalysts*, 2020, 10(11), 1362. doi: 10.3390/catal10111362
5. Bykov A.V., Nikoshvili L. Zh., Demidenko G.N. *Catalysis in Industry*, 2022 14(2) 157. doi: 10.1134/S2070050422020027
6. Mayo S. L., Olafson B. D., Goddard III W. A. *J. Phys. Chem.* 1990, 94(26), 8897. doi: 10.1021/j100389a010

УСТАНОВЛЕНИЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПРОТЕКАНИЯ РЯДА ИОН-МОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ С ПОМОЩЬЮ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО ПРОГРАММНОГО ПАКЕТА ORCA

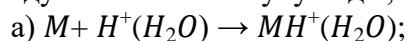
**Степанова Д.В., Александрова Д.А., Меламед Т.Б., Лузенина Л.А.,
Баберкина Е.П., Якушин Р.В.**

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 125480, Москва,
ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корпус 1
stepanovad02@mail.ru

Квантово-химический программный пакет ORCA версии 5.0.4, разработанный исследовательской группой Фрэнка Ниса (Германия), был использован при сравнительной оценке строения ионов, образующихся при химической ионизации насыщенных азотсодержащих гетероциклов в дрейфовой камере ионно-дрейфового детектора «Кербер» (ГК «Южполиметалл-Холдинг», г. Москва). Для приведённых ниже предполагаемых модельных ион-молекулярных реакций были рассчитаны энтальпии реакций (ΔH_r , кДж/моль), изменение свободной энергии Гиббса (ΔG_r , кДж/моль) и значения сродства к протону (РА, кДж/моль) [1].

Метод спектрометрии ионной подвижности (СИП) основан на ионизации молекул исследуемого вещества и на последующем разделении частиц по их подвижности в дрейфовой камере в постоянном электрическом поле. В разрядной камере ИДД «Кербер» с помощью импульсного коронного разряда образуются ионы окружающего воздуха (реактант-ионы), и при введении в прибор аналита в газовой-воздушной смеси реактант-ионы передают молекулам заряд по механизму химической ионизации при атмосферном давлении. Прибор регистрирует время дрейфа частицы от момента образования до момента регистрации на ионном коллекторе.

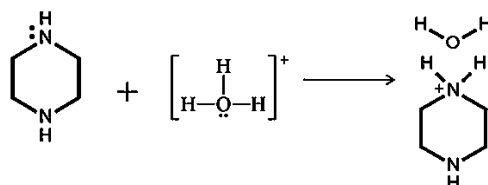
Детектирование гетероциклов осуществлялось в области положительной ионизации, расчёты были проведены для следующих двух возможных реакций между реактант-ионами воздуха и молекулами образца: с одновременными протонированием по атому азота и ассоциацией молекулы воды (с образованием кластерного иона), и с распадом кластерного иона на продукт-ион и молекулу воды, по методу, предложенному [2]:



где M — образец, $H^+(H_2O)$ — реактант-ион, $MH^+(H_2O)$ — кластерный ион, MH^+ — продукт-ион, H_2O — вода.

Ниже приведены предполагаемые схемы протонирования насыщенных азотсодержащих гетероциклов на примере пиперазина и N-метилпиперазина (рисунки 1 и 2).

(а)



(б)

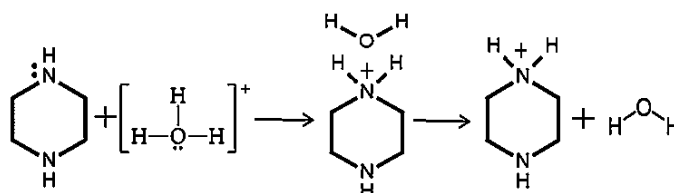


Рисунок 1. Схемы протонирования пиперазина.

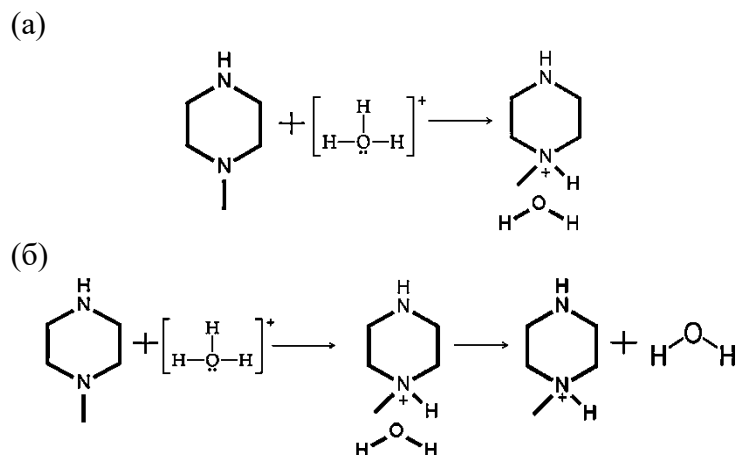


Рисунок 2. Схемы протонирования N-метилпиперазина.

Расчёты осуществлялись с применением квантово-химического пакета ORCA версии 5.0.4. гибридным методом B3LYP с набором базисных функций def2-SVPD. Термодинамические характеристики реакций вычислялись через значения энтальпии и энергии Гиббса образования исходных и полученных частиц. Сродство к протону рассчитывалось по реакции $A + H^+ \rightarrow AH^+$ как изменение энтальпии реакции, взятое с противоположным знаком. Изменение энергии Гиббса аналогичной реакции характеризует основность в газовой фазе [3]. Значения энтальпии наиболее вероятных ион-молекулярных реакций, как и атомы азота, по которым предпочтительнее пойдёт протонирование, выделены в таблице 1 полужирным шрифтом.

Таблица 1. Результаты расчётов в ORCA.

Вещество	Mr, Да	протонированный атом	РА, кДж/моль	Реакция (а)		Реакция (б)	
				$\Delta_r H$, кДж/моль	$\Delta_r G$, кДж/моль	$\Delta_r H$, кДж/моль	$\Delta_r G$, кДж/моль
Пиперидин	85,2	>N-H	915,6	-234, 4	-185,5	-237,5	-236,0
Пиперазин	86,1	>N-H	969,8	-261,5	-212,8	-291,7	-285,5
Морфолин	87,1	>N-H	884,1	-231,9	-184,0	-206,1	-204,8
		-O-	785,0	-210,5	-162,5	-107,0	-110,2
2-метилпиперазин	100,2	>N ₍₁₎ -H	961,6	-253,9	-205,2	-283,5	-278,7
		>N ₍₂₎ -H	973,2	-263,3	-213,8	-295, 2	-289,3
N-метилпиперазин	100,2	>N-H	935,8	-226,7	-180,2	-257,7	-254,5
		>N-CH ₃	952,0	-218,7	-170,7	-274,0	-270,2
N-аминопиперазин	101,2	>N-H	949,9	-274,9	-224,3	-271,9	-232,4
		>N-NH ₂	983,5	-287,6	-234,7	-305,4	-297,8
		-NH ₂	910,3	-286,37	-233,4	-232,2	-227,0
1-амино-4-метилпиперазин	115,2	>N-CH ₃	946,3	-243,9	-190,2	-268,3	-264,5
		>N-NH ₂	926,5	-250,9	-200,5	-248,5	-245, 4
		-NH ₂	872,5	-247,7	-197,1	-194,4	-191,5

Возможность протекания соответствующих ион-молекулярных реакций определялась по расчётным значениям изменения свободной энергии Гиббса. Вероятный участок протонирования исходного соединения был оценен по расчетным данным сродства к протону.

На основании расчётов можно сделать вывод, что морфолин склонен к протонированию с ассоциацией молекулы воды, в то время как остальные вещества – с разрушением кла-

стерного иона, что объясняется акцепторными свойствами кислорода и его отрицательным индуктивным эффектом.

Результаты расчётов не противоречат данным, полученным в ходе измерения коэффициентов приведённой ионной подвижности (КПИП) веществ с помощью ИДД «Кербер». Определение характеристических сигналов гетероциклов осуществлялось при введении смеси насыщенных паров анализата с воздухом при атмосферном давлении, в качестве дрейфового газа использовался окружающий воздух, и в целях установления образующихся ионов и их превращений по мере их прохождения по дрейфовой камере производилась ежесекундная регистрация изменений в сигналах с момента ввода пробы до исчезновения сигналов. В ходе математической обработки пики окружающего воздуха были отделены от пиков анализата с получением характеристического сигнала целевого вещества.

Как продемонстрировано на полученных ионограммах пиперидина, пиперазина, морфолина, 2-метилпиперазина, N-метилпиперазина, N-аминопиперазина и 1-амино-4-метилпиперазина (рисунок 3), исследуемые вещества действительно имеют по одному характеристическому сигналу, соответствующему мономерной протонированной частице. В области отрицательной ионизации сигналы рассматриваемых гетероциклов отсутствуют, что объясняется тем, что их ионизация протекает с образованием только положительно заряженных частиц.

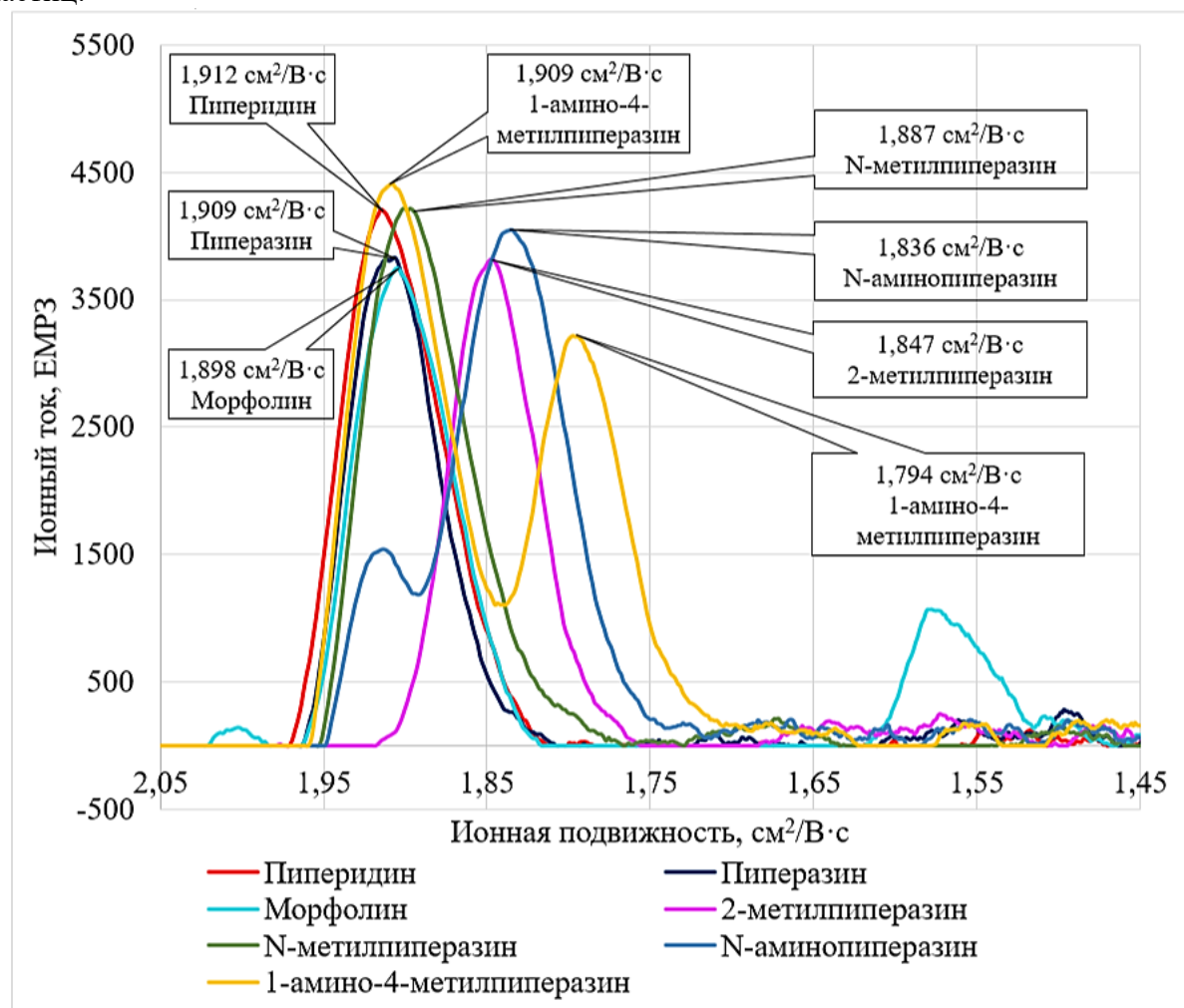


Рисунок 3. Ионограммы пиперидина, пиперазина, морфолина, 2-метилпиперазина, N-метилпиперазина, N-аминопиперазина, 1-амино-4-метилпиперазина, полученные на ИДД «Кербер».

Пики N-аминопиперазина и 1-амино-4-метилпиперазина со значением КПП=1,909 см²/В·с идентичны сигналу пиперазина, а правый пик морфолина может принадлежать димерной форме, образование которой термодинамически возможно (расчёты вынесены в таблицу 2).

Модельная схема образования димерной протонированной формы: $M + H^+(H_2O) + M \rightarrow MMH^+(H_2O)$, где M — образец, $H^+(H_2O)$ — реактант-ион, $MMH^+(H_2O)$ — димерная протонированная частица. Данная ион-молекулярная реакция на примере морфолина представлена на рисунке 4.

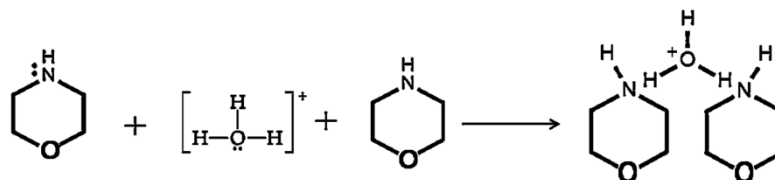


Рисунок 4. Схема образования димерной протонированной формы на примере морфолина.

Таблица 2. Результаты расчёта в ORCA реакции димеризации.

	Реакция образования димерной формы $M_2H^+(H_2O)$	
Вещество	Δ_rH	Δ_rG
Морфолин	-373,096	-276,716

Таким образом была произведена идентификация сигналов на ионограмме и было установлено, что пиперазин, пиперидин и 2-метилпиперазин с высокой степенью вероятности ионизируются по вторичному атому азота, а N-метилпиперазин, N-аминопиперазин, 1-амино-4-метилпиперазин — по третичному, с разрушением кластерного иона, в то время как морфолин склонен к протонированию с образованием кластерного иона и димерной протонированной формы.

Список литературы

1. Frank Neese, Frank Wennmohs и др. ORCA 5.0.4. Manual.
2. G. A. Eiceman, Z. Karpas. H. H. Hill. Ion Mobility Spectrometry // Applied Spectroscopy Reviews. — 2006. — Vol. 406(11). — P. 2493-2494.
3. С. А. Безносюк, О. А. Маслова, А. В. Рябых. Квантовая химия молекул: расчеты в программном комплексе ORCA: учеб. пособие/ Алтайский государственный университет. — Барнаул: — М.: Алтайского ун-та. — 2022. — 92 с.

ВЛИЯНИЕ ФОРМЫ ПОВЕРХНОСТЕЙ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ И КИНЕТИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ НА ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ В МОЛЕКУЛАХ НЕКОТОРЫХ ЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОПРОПАНОВ

Стёпин С.С., Батаев В.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет, Москва, Россия
sergey.chemistry@gmail.com

Ранее [1, 2] было установлено, что в некоторых альдегидах, содержащих плоские пяти- и шестичленные циклы (бензальдегид, фурфурол и др.), внутреннее вращение может иметь сложный характер из-за взаимосвязи с неплоским колебанием формильной (СНО) группы. Обнаруженная взаимосвязь имеет кинематическую природу и не связана с особенностями формы поверхности потенциальной энергии (ППЭ). Также было показано [1], что сложный характер торсионного движения может быть причиной существенного расхождения в величинах барьера внутреннего вращения, полученных из квантово-химических расчетов и из экспериментальных энергий торсионных переходов путем решения обратной колебательной задачи.

Для молекул с малыми неплоскими и неароматическими циклами авторы также исследовали внутреннее вращение и его взаимосвязь с другими низкочастотными колебаниями. Так, в работе [3] было установлено, что молекула циклобутанкарбальдегида (*c*-Bu-C(=O)H) представляет собой сложный объект для теоретического и экспериментального исследования ее конформационной и колебательной динамики. Полученные данные о структуре молекулы, поверхности потенциальной энергии (ППЭ) также свидетельствовали о сложном характере конформационной динамики этой молекулы даже при переходах на более низкие колебательные уровни: пути минимальной энергии имели заметную кривизну или изломы; кроме того, на форму колебаний существенно влияет также поведение кинетической энергии молекулы.

В работе [4] такой анализ был проведен для молекул фтор- и хлорангидридов циклопропанкарбоновой кислоты (*c*-Pr-C(=O)F и *c*-Pr-C(=O)Cl). В случае этих молекул для точного моделирования конформационной динамики одномерной модели может быть недостаточно из-за кинематической взаимосвязи внутреннего вращения с низкочастотной модой той же симметрии. Для альдегидов с трехчленными и четырехчленными ненасыщенными циклами авторы в работах [5, 6] также обнаружили кинематическую взаимосвязь внутреннего вращения с ближайшим по частоте неплоским колебанием той же симметрии, которая сильно зависит от ориентации формильной группы относительно цикла.

В докладе представлены результаты исследования квантово-химическим методом MP2/cc-PVTZ особенностей внутреннего вращения циклопропанов, содержащих в качестве заместителя фторметильную группу ($\text{—CH}_2\text{F}$), хлорметильную группу ($\text{—CH}_2\text{Cl}$), дифторметильную группу (—CHF_2) и формильную группу (—C(O)H). Эти молекулы представлены на рисунке 1.

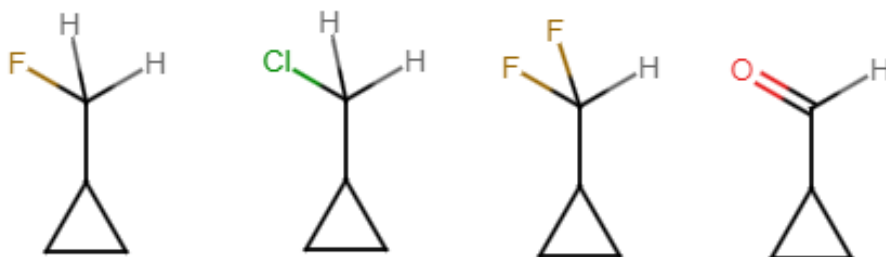


Рисунок 1. Структуры исследуемых молекул.

На основании квантово-химических расчетов были построены одно- и двумерные сечения ППЭ по координатам внутреннего вращения и близкого к нему по частоте неплоского деформационного колебания заместителя той же симметрии. Особо детально рассмотрена возможность кинематической взаимосвязи этих колебаний. Полученные значения энергий колебательных частот удовлетворительно согласуются с имеющимися в литературе [7 - 10] экспериментальными данными исследуемых молекул.

Список литературы

1. J. Phys. Chem. A 2014, 118, 10159-10165, doi:10.1021/jp509602s.
2. Spectrochim. Acta A 2016, 161, 155-161, doi:10.1016/j.saa.2016.02.029.
3. Comput. Theor. Chem. 2023, 1220, 113994, doi:10.1016/j.comptc.2022.113994.
4. Russ. J. Phys. Chem. A 2024, 98, 929-935, doi:10.1134/S0036024424050030.
5. Mendeleev Commun. 2023, 33, 416-419, doi:10.1016/j.mencom.2023.04.037.
6. Russ. J. Phys. Chem. A 2024, 98, 936-941, doi:10.1134/S0036024424050054.
7. J. Phys. Chem. A 2004, 108, 5353-5364, doi:10.1021/jp0401168.
8. J. Phys. Chem. A 1998, 102, 10460-10468, doi:10.1021/jp982520a.
9. J. Mol. Struct. 1999, 485-485, 501-521, doi:10.1016/S0022-2860(99)00094-0.
10. J. Phys. Chem. A 2014, 118, 12, 2344–2352, doi:10.1021/jp500985a.

**МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ И ЭВОЛЮЦИИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ.
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ И ЭКСПЕРИМЕНТ**

Таюпов М.М.¹, Пшеничнюк С.А.¹, Асфандиаров Н.Л.¹, Комолов А.С.²

¹Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, Уфа

²Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург
taupovmansaf@yandex.ru

Представленный доклад будет посвящен интерпретации экспериментальных данных по изучению электронной структуры молекул, полученных с использованием методов спектроскопии диссоциативного захвата электронов (СДЗЭ), спектроскопии проходящих электронов (СПЭ), спектроскопии полного тока (СПТ), фотоэлектронной и оптической спектроскопии с помощью квантово-химических расчетов методом теории функционала плотности (ТФП).

Образование отрицательных молекулярных ионов (ОМИ) происходит по резонансным механизмам [1] и описывается в терминах энергий и симметрии вакантных молекулярных орбиталей (МО), что способствует развитию методов квантовой химии [2, 3]. Распад ОМИ путём автоотщепления электрона, либо диссоциации на фрагменты, определяется фундаментальными характеристиками молекулы-мишени: число колебательных степеней свободы, пространственная структура, колебательное состояние [4], сродство к электрону. Диссоциативный захват электрона (ДЗЭ) является наблюдаемым проявлением последовательности квантовых процессов: захват электрона на одну из вакантных МО, перенос энергии электронного возбуждения на колебательные моды [5], перераспределение избыточной энергии по колебаниям ОМИ, ее концентрация на определённой координате реакции и диссоциация ОМИ [6]. Таким образом, исследования ДЗЭ являются источником новых сведений о строении и динамике микроскопических систем.

Захват электрона определяет широкий круг явлений: от химических реакций, свойств газовых диэлектриков [7], реакций в атмосфере [8] и межзвёздной среде [9], до электронных процессов в тонких плёнках и окислительно-восстановительных реакций. Результаты важны в таких областях как физика низкотемпературной плазмы [10], биофизика, физика атмосферы, молекулярная электроника, медицина, токсикология и фармакология, науки о материалах [11] и окружающей среде [12], и находят применения в научных и прикладных задачах, наиболее актуальными среди которых можно считать радиационную биологию [13], управление химическими реакциями на поверхностях [14], происхождение жизни [15]. Тем самым становится очевидной необходимость исследований ДЗЭ для всевозможных структур, не только в плане понимания фундаментальных природных явлений на молекулярном уровне, но и для приложения результатов в междисциплинарных и прикладных задачах.

Методы квантовой химии, на современном этапе своего развития, позволяют достаточно успешно интерпретировать экспериментальные данные и обладают некоторой предсказательной способностью. Так, например, в работе [16] было показано, что с помощью квантово-химических расчетов, можно предсказать положения вакантных МО. Для этих целей, была выведена линейная корреляция между положениями рассчитанных методом ТФП B3LYP/6-31G(d) виртуальных орбиталей и резонансов связанных с вертикальным захватом электронов в методе СПЭ [17]. Как показали дальнейшие исследования, применение данного подхода, позволяет адекватно предсказывать положения резонансов формы [18] в газовой фазе в эксперименте СДЗЭ, а также максимумы плотности незаполненных электронных состояний в тонких пленках в эксперименте СПТ [19].

С помощью регистрации метастабильных отрицательных ионов с использованием метода СДЗЭ и квантово-химических расчетов методом ТФП, удалось описать возникшие в отрицательных ионах триклозана каскадные вращательные движения, сопровождающиеся выбросом нейтральных молекул соляной кислоты [20]. За счет несовпадения рассчитанных вероятных термодинамических порогов образования фрагмента инициированного с отрывом

атома Cl от пентахлорфенола, с помощью квантово-химических расчетов было показано, что данный процесс сопровождается туннелированием атома водорода из гидроксильной группы на место оторвавшегося атома хлора [21].

В работе [22] была представлена модель, позволяющая на основе экспериментально измеренных времен на жизни ОМИ, определять величину сродства к электрону у молекулы-мишени. Все основные параметры данной модели (характерное время изменения функции распределения по колебательным состояниям, многоэкспоненциальный характер распадов ОМИ, число колебательных состояний ОМИ и молекулы-мишени в зависимости от колебательного состояния мишени) более подробно рассмотрены в работе [23].

В тех случаях, когда время жизни ОМИ (следовательно, и величина сродства к электрону) того или иного вещества превышает значения, предсказанные с помощью модели Аррениуса и квантово-химических расчетов, это может говорить о том, что при их образовании могут происходить те или иные перегруппировочные процессы. С помощью расчетов, например, было показано, что образование ОМИ фталида и 4,7-дигидроксикумарина происходят по сложным механизмам, связанным с разрывом кольца в молекулах и последующей изомеризацией [24, 25]. Некоторые ОМИ, относящиеся к таким классам как бромнафталины, бромбифенильные эфиры [26] и триклокорбан [27], при своем формировании, могут даже образовывать, так называемые нековалентные структуры. Предложенные механизмы можно считать одним из вероятных способов «сброса» избыточной энергии отрицательных ионов. Это позволяет им избежать диссоциативного распада и даёт возможность наблюдать их на микросекундной шкале времени.

Список литературы

1. Schulz G. J. Resonances in electron impact on atoms //Reviews of Modern Physics. – 1973. – Т. 45. – №. 3. – С. 378.
2. Burrow P. D., Modelli A. On the treatment of LUMO energies for their use as descriptors //SAR and QSAR in Environmental Research. – 2013. – Т. 24. – №. 8. – С. 647-659.
3. Ortiz J. V. Interpreting bonding and spectra with correlated, one-electron concepts from electron propagator theory //Annual Reports in Computational Chemistry. – Elsevier, 2017. – Т. 13. – С. 139-182.
4. Spence D., Schulz G. J. Temperature dependence of electron attachment at low energies for polyatomic molecules //The Journal of Chemical Physics. – 1973. – Т. 58. – №. 5. – С. 1800-1803.
5. Acharya P. K., Kendall R. A., Simons J. Vibration-induced electron detachment in molecular anions //Journal of the American Chemical Society. – 1984. – Т. 106. – №. 12. – С. 3402-3407.
6. Gerchikov L. G., Gribakin G. F. Electron attachment to SF₆ and lifetimes of SF₆⁻ negative ions //Physical Review A—Atomic, Molecular, and Optical Physics. – 2008. – Т. 77. – №. 4. – С. 042724.
7. Christophorou L. G. et al. On the role of electron attachment in the breakdown strength of gaseous dielectrics //Journal of Physics D: Applied Physics. – 1981. – Т. 14. – №. 10. – С. 1889.
8. Lu Q. B., Sanche L. Effects of cosmic rays on atmospheric chlorofluorocarbon dissociation and ozone depletion //Physical Review Letters. – 2001. – Т. 87. – №. 7. – С. 078501.
9. Boyer M. C. et al. The role of low-energy (≤ 20 eV) electrons in astrochemistry //Surface Science. – 2016. – Т. 652. – С. 26-32.
10. Christophorou L. G., Olthoff J. K. Fundamental electron interactions with plasma processing gases. – 2012.
11. Arumainayagam C. R. et al. Low-energy electron-induced reactions in condensed matter //Surface Science Reports. – 2010. – Т. 65. – №. 1. – С. 1-44.

12. Luo J. et al. Dehalogenation of persistent halogenated organic compounds: A review of computational studies and quantitative structure–property relationships //Chemosphere. – 2015. – Т. 131. – С. 17-33.
13. Pimblott S. M., LaVerne J. A. Production of low-energy electrons by ionizing radiation //Radiation Physics and Chemistry. – 2007. – Т. 76. – №. 8-9. – С. 1244-1247.
14. Böhler E., Warneke J., Swiderek P. Control of chemical reactions and synthesis by low-energy electrons //Chemical Society Reviews. – 2013. – Т. 42. – №. 24. – С. 9219-9231.
15. Huels M. A. et al. Small steps on the slippery road to life: Molecular synthesis in astrophysical ices initiated by low energy electron impact //International Journal of Mass Spectrometry. – 2008. – Т. 277. – №. 1-3. – С. 256-261.
16. Chen D., Gallup G. A. The relationship of the virtual orbitals of self-consistent-field theory to temporary negative ions in electron scattering from molecules //The Journal of chemical physics. – 1990. – Т. 93. – №. 12. – С. 8893-8901.
17. Modelli A. Electron attachment and intramolecular electron transfer in unsaturated chloroderivatives //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2003. – Т. 5. – №. 14. – С. 2923-2930.
18. Pshenichnyuk S. A., Komolov A. S. Relation between electron scattering resonances of isolated NTCDA molecules and maxima in the density of unoccupied states of condensed NTCDA layers //The Journal of Physical Chemistry A. – 2012. – Т. 116. – №. 1. – С. 761-766.
19. Komolov A. S. et al. Unoccupied electronic states and potential barrier in films of substituted diphenylphthalides on the surface of highly ordered pyrolytic graphite //Physics of the Solid State. – 2021. – Т. 63. – С. 362-367.
20. Pshenichnyuk S. A. et al. Electron attachment spectroscopy as a tool to study internal rotations in isolated negative ions //Physical Review Research. – 2020. – Т. 2. – №. 1. – С. 012030.
21. Таюпов М. М., Маркова А. В., Рыбальченко А. В. Комплексное исследование структуры электронных орбиталей молекул пентахлорфенола. Эксперименты и моделирование //Вестник Башкирского государственного педагогического университета им. М. Акмуллы. – 2023. – Т. 1. – №. S1 (66). – С. 94-99.
22. Asfandiarov N. L. et al. Electron attachment to some naphthoquinone derivatives: long-lived molecular anion formation //Rapid Communications in Mass Spectrometry. – 2014. – Т. 28. – №. 14. – С. 1580-1590.
23. Воробьев А. С. и др. Многоэкспоненциальный распад отрицательных молекулярных ионов как следствие распределения молекул-мишеней по колебательным состояниям //Журнал технической физики. – 2009. – Т. 79. – №. 9. – С. 11-19.
24. Asfandiarov N. L. et al., Electron attachment to the phthalide molecule //The journal of chemical physics, 2015, v. 142, №. 17, p. 174308.
25. Таюпов М. М. и др. Определение сродства к электрону на основе экспериментально измеренных времен жизни отрицательных молекулярных ионов производных кумарина //Математическая физика и компьютерное моделирование. – 2020. – Т. 23. – №. 3. – С. 45-59.
26. Asfandiarov N. L., Muftakhov M. V., Pshenichnyuk S. A. Long-lived molecular anions of brominated diphenyl ethers //The Journal of Chemical Physics. – 2023. – Т. 158. – №. 19.
27. Asfandiarov N. L. et al. Electron Capture Dissociation by Triclocarban Molecules //Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2023 – Т. 97 – №. 9 – С. 1907-1913.

СИСТЕМА ПРИНЯТИЯ РЕШЕНИЙ ДЛЯ СИНХРОННОГО ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОГО/МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА И СТРОЕНИЕ ИОНОВ, СУЩЕСТВУЮЩИХ В МАСС-СПЕКТРЕ 1,4-БИС(ТРИМЕТИЛСИЛИЛ)-1,3-БУТАДИИНА

Твердова Н.В., Гиричев Е.Г.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново

tverdova@isuct.ru

В настоящее время для проведения квантово-химических расчетов существует множество сочетаний «метод/базис». Для их тестирования необходимы экспериментальные данные о структуре свободных от коллективного взаимодействия молекул, т.е. молекул, существующих в газовой фазе. Практически единственным экспериментальным методом изучения геометрического строения свободных многоатомных молекул вне зависимости от их типа симметрии является метод газовой электронографии (ЭГ). Однако, как и во всех экспериментальных методах, в ЭГ существует вероятность получения ошибочных результатов, если в процессе парообразования будет происходить термическая диссоциация молекул или в газовой фазе будут присутствовать примеси. Для исключения подобных ошибок в лаборатории ГЭ ИГХТУ используется оборудование, позволяющее проводить синхронный ЭГ/МС эксперимент, которое имеет автоматизированную систему управления сбором, трансформацией и визуализацией МС данных, позволяющую анализировать и контролировать состав газовой фазы, определять условия, при которых в газе присутствует целевая молекулярная форма, и оперативно корректировать условия эксперимента.

В настоящей работе рассмотрен пример необходимости использования разработанной автоматизированной системы быстрого реагирования при изучении строения молекулы 1,4-бис(триметилсилил)-1,3-бутадиина (**М**) с полииновой углеродной цепью, а также строения ионов, существующих в масс-спектре электронной ионизации (ЭИ) этого соединения. На рис. 1 показаны масс-спектры ЭИ, зарегистрированные в процессе ЭГ/МС эксперимента при оптимальной интенсивности рассеянных электронов, достаточной для регистрации дифракционной картины, но отвечающие разному составу пара. Из рис. 1 следует, что на начальной стадии испарения в масс-спектре содержатся два иона с массой, большей, чем молекулярный ион ($m/e=194$). Поэтому съемка электронограмм при таком масс-спектре не велась. С течением времени происходила разгонка препарата, и интенсивность этих ионов уменьшалась. В нижних масс-спектрах на рис. 1 наблюдается их отсутствие, а элементный состав всех представленных ионов, может быть объяснен их принадлежностью к единственной молекулярной форме – молекулам **М**. Это позволило выполнить ЭГ эксперимент и получить структурные параметры молекулы (рис. 2а).

Обычно на этом этапе завершается ЭГ/МС исследование. Однако в данной работе мы обращаем внимание на структуру ионов, которые являются такими же реально существующими объектами, как и молекулы, из которых они образованы.

Безусловно, предположения о строении ионов могут быть основаны на знании структурных особенностей исходной молекулы. В основном структурные формулы ионов определялись, исходя из предположений о наиболее вероятных механизмах диссоциативной ионизации молекулы **М**, связанных с разрывом одинарных Si-C_m, C_L-Si или C-C' связей (рис.2а).

Методом B3LYP/cc-pVTZ выполнена геометрическая оптимизация и расчет частот колебаний предполагаемых структур ионов, имеющих заметную интенсивность в масс-спектре, и описаны особенности их строения. На рис. 2б показано строение молекулярного иона **М**⁺ и его геометрические параметры, которые существенно отличаются от аналогичных параметров нейтральной молекулы **М** (рис. 2а). В молекуле **М** сумма зарядов qNPA на атомах C_L, C, C' и C_L' равна -0.922 е, а в молекулярном ионе -0.273е, т.е. положительный заряд иона в ос-

новном делокализован вдоль линейной цепи. Симметричная делокализация положительного заряда иона подтверждается отсутствием дипольного момента ($\mu=0$).

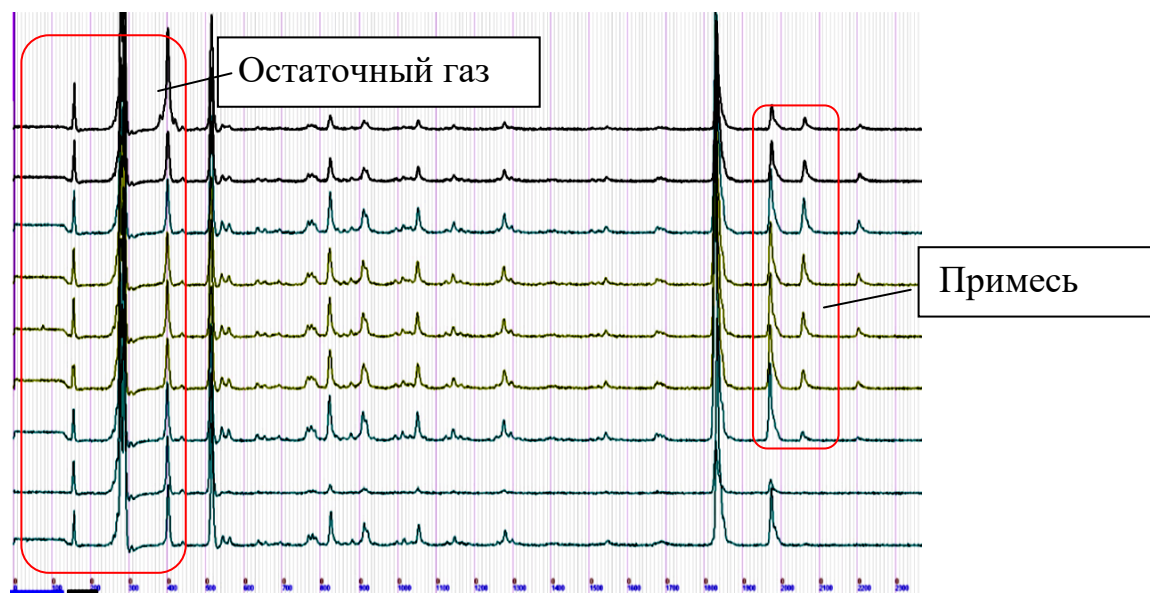


Рис.1. Динамика масс-спектра при проведении синхронного ЭГ/МС эксперимента для 1,4-бис(триметилсилил)-1,3-бутадиена

Значения валентных углов C_m-Si-C_L и C_m-Si-C_m в ионе сильнее отличаются от тетраэдрических (106.7 и 112.8°), чем в молекуле (108.2 и 110.7°), что объясняется изменением типа гибридизации орбитали Si, направленной к атому C_L (от $h_2=sp^{3.44}$ к менее объемной гибридной орбитали $h_2=sp^{4.45}$).

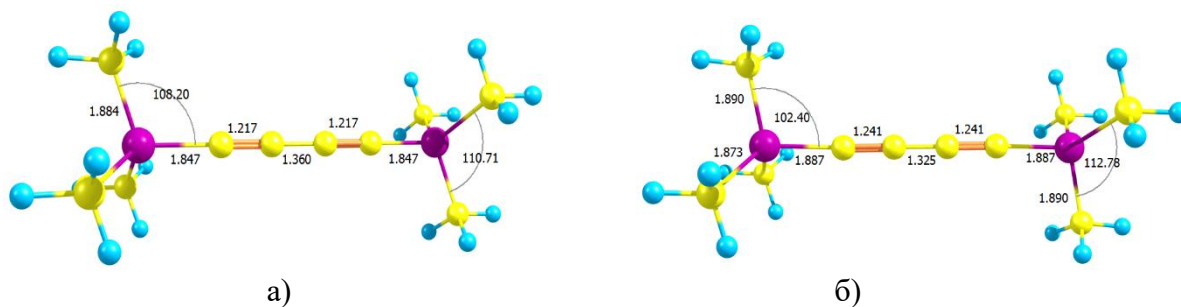


Рис. 2. Геометрическое строение молекулы **M** а) и молекулярного иона **M⁺** б) с указанием длин связей в Å в линейной цепи $Si-C_L \equiv C-C' \equiv C_L'-Si'$

Рассчитанные величины электронной энергии молекулы **M** и молекулярного иона **[M]⁺** позволяют оценить адиабатический ПИ, который оказался равным 8.33 эВ, а вертикальный ПИ 8.52 эВ. Отметим, что экспериментальное значение последнего 8.85 эВ [1].

Ион $[M-CH_3]^+$. Также, как в масс-спектре тетраметилсилана $Si(CH_3)_4$ [2], в масс-спектре молекулы **M** ион $[M-CH_3]^+$, соответствующий потере CH_3 радикала, имеет максимальную интенсивность. Ион имеет замкнутую электронную оболочку ($q=+1$, $S=0$, $m/e=179$) и единственную структуру симметрии C_s (рис. 3).

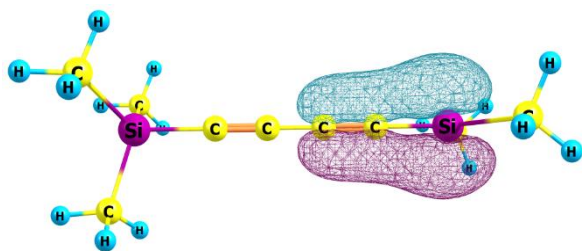


Рис. 3. Геометрическое строение иона $[M-CH_3]^+$. Д-а взаимодействие (24.4 ккал/моль) между связывающей $\pi_x(C-C_L)$ и акцепторной $p_x(Si)$ АО

Неэквивалентность концевых групп, обозначенных как $Si(sp^3)$ и $Si'(sp^2)$, в ионе приводит к возникновению большого дипольного момента, 10D, направленного вдоль линейной цепи к фрагменту $Si(sp^3)$. При этом на фрагменте $Si'(sp^2)$ локализован положительный заряд +1.25e. Фрагмент $Si(sp^2)$ имеет плоскую геометрию и более короткие связи $Si-C_L$ и $Si-C_m$ по сравнению со связями фрагмента $Si(sp^3)$, являющиеся результатом донорно-акцепторного взаимодействия между связывающей $\pi_x(C-C_L)$ и акцепторной $p_x(Si)$ АО.

Ион $[M-2(CH_3)]^+$. Данный ион может быть получен в двух изомерных формах (рис. 4): отщеплением двух метильных групп от одного атома кремния (а), или отрывом одной CH_3 группы от каждого атома Si (б). Для каждого изомера выполнена геометрическая оптимизация и расчет частот колебаний. Изомер (б) оказался по энергии на 17.7 ккал/моль выгоднее, чем (а).

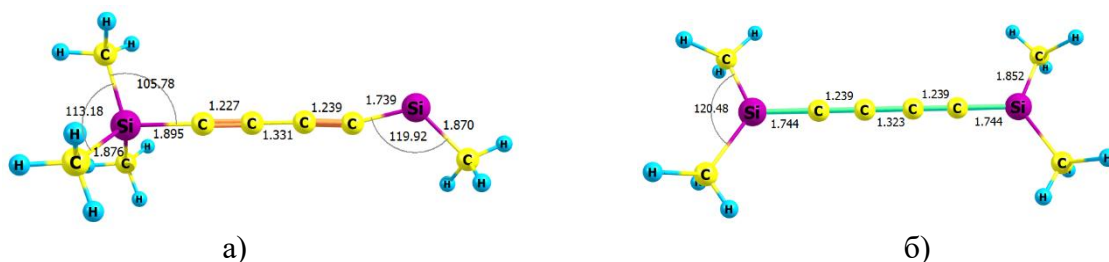


Рис. 4. Строение двух изомеров иона $[M-2(CH_3)]^+$. а) Несимметричная структура, б) симметричная D_{2h} структура

Ион $[CCCCSi(CH_3)_3]^+$. Из результатов КХ расчетов следует, что данный ион является перегруппировочным. На рис. 5а показана стартовая структура иона, с четырех координированным атомом $Si(sp^3)$. Однако в процессе оптимизации одна группа CH_3 переходит к атому C_L , при этом образуется плоский энергетически выгодный фрагмент $C_L-Si(CH_3)_2$. Кардинальные изменения происходят в цепи $Si-C_L \equiv C-C' \equiv C_L'-Si'$. Атом C_L из состояния sp гибридизации переходит в состояние sp^2 гибридизации, в результате чего полииновая цепь становится кумуленовой $C_L'=C'=C=C_L$, а длина связи $C'=C$ короче длины связи $C=C_L$.

Ион $[C \equiv C-Si(CH_3)_3]^+$ с $m/e=97$ является перегруппировочным. На рис. 5б показана стартовая и оптимизированная геометрия иона. Как видно, оптимизированная структура вновь содержит плоский стабильный фрагмент $C_L-Si(CH_3)_2$.

Ион $[C \equiv C-Si(CH_3)_2]^+$ с $m/e=84$ имеет ожидаемое строение с плоским фрагментом $C_L-Si(CH_3)_2$.

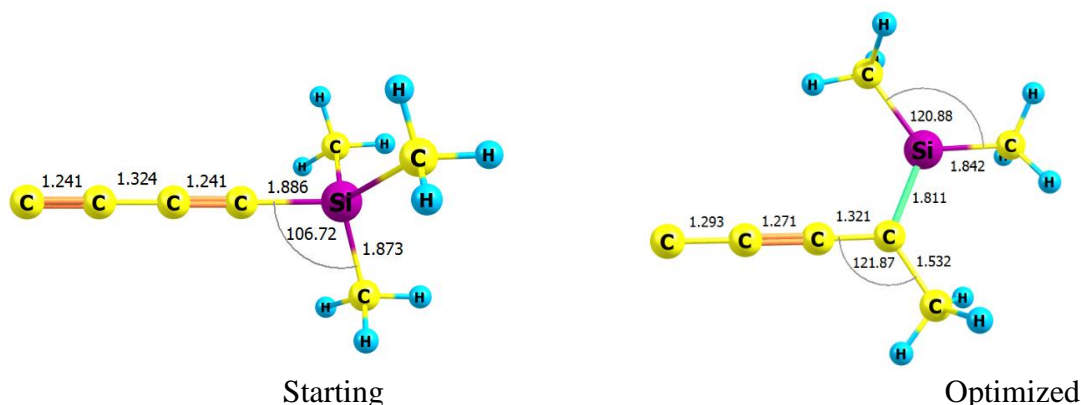
В Ионе $[Si(CH_3)_3]^+$ с $m/e=70$ симметрии C_{3h} , связи C_m-Si близки к аналогичным связям во фрагменте $C_L-Si(CH_3)_2$ других ионов.

Заключение

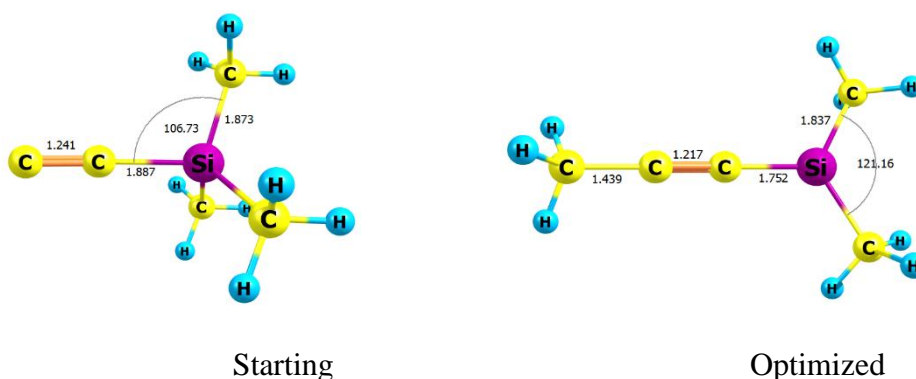
Продемонстрирована эффективность системы принятия быстрых решений в синхронном электронографическом/масс-спектрометрическом эксперименте, основанная на экс-

пресс-анализе масс-спектров, регистрируемых непрерывно и позволяющих оперативно реагировать на изменение состава и давления исследуемого пара.

Впервые рассмотрено геометрическое и электронное строение ионов, образованных при ЭИ молекулы **M**, выявлены структурные мотивы, характерные для большинства ионов. Во всех ионах, за исключением молекулярного, присутствует трех координированный атом Si(sp²) и плоский фрагмент C_L-Si(CH₃)₂, стабилизированный за счет сильного д-а взаимодействия типа π_x(C-C_L) и p_x(Si). Ионы [C≡C-C≡C-Si(CH₃)₃]⁺ и [C≡C-Si(CH₃)₃]⁺ по результатам расчетов являются перегруппировочными, в которых одна из метильных групп переходит от атома Si к атому C. Можно ожидать, что аналогичные ионы будут присутствовать в масс-спектрах соединений при замене атомов Si на атомы Ge и Sn.



а) [CCCCSi(CH₃)₃]⁺ q=+1, S=0, m=121



б) [CCSi(CH₃)₃]⁺ q=+1, S=0, m=97

Рис. 5. Стартовые (слева) и оптимизированные (справа) структуры перегруппировочных ионов: а) ион [CCCCSi(CH₃)₃]⁺, б) ион [CCSi(CH₃)₃]⁺

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 20-13-00359)

Список литературы

1. W. Kaim, H. Bock. Radical ions of tetrakis (trimethylsilyl)butatriene. *J. Organometallic Chemistry*. 164 (1979) 281-293.
2. NIST <https://webbook.nist.gov/chemistry/>

**КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЗМА СБОРКИ
ПИРРОЛО[1,2-А]ПИРАЗИН-*N*-ОКСИДОВ ИЗ *N*-АЛЛЕНИЛПИРРОЛ-2-
КАРБАЛЬДЕГИДОВ И ГИДРОКСИЛАМИНА**

Тепляшин Н.В.^{1,2}, Бобков А.С.², Витковская Н.М.²

¹ Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск

² Иркутский государственный университет, Иркутск

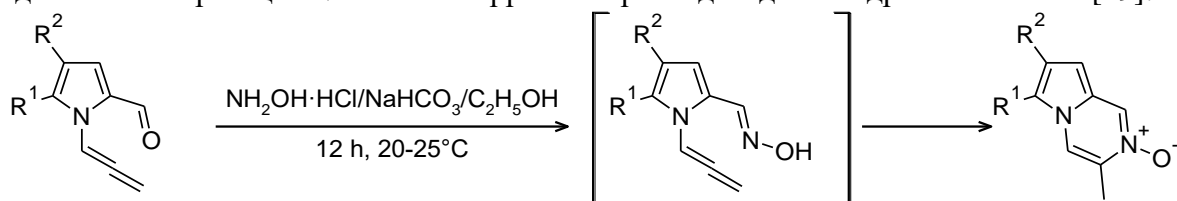
teplyashin@cc.isu.ru


Нитроны – класс органических соединений, имеющих широкий спектр применения в различных реакциях присоединения: к алленам [1, 2], терминальным алкинам [3] и кетенам [4]. Такие синтетические стратегии обеспечивают удобные способы селективного синтеза различных биологически активных соединений [5]. Исследование химии *N*-оксидов остается многообещающим, но сложным направлением, поскольку многие аспекты их поведения и свойств все еще не полностью изучены. В частности, это касается механизмов реакций образования и распада этих соединений, а также их взаимодействия с другими молекулами.

Пиррол и пиридазин входят в топ 100 циклических соединений наиболее часто используемых в синтезе низкомолекулярных фармацевтических препаратов [6]. В то же время обширным фармацевтическим применением пользуются функционализированные пирролопиразины [7–9]. В последние годы в литературе был представлен широкий спектр синтетических подходов к конденсированным пирролопиразинам [10–14].

Относительно недавно были получены производные пирролопиразин-*N*-оксидов, однако получение этих соединений и других циклических нитронов сопровождается использованием катализаторов на основе переходных металлов [15–18].

Одним из перспективных способов синтеза конденсированных пирролопиразин-*N*-оксидов является реакция *N*-алленилпиррол-2-карбальдегидов с гидроксиламином [19]:



R¹ = Ph- (76%); *p*-(CH₃-O)-Ph- (87%); *p*-Cl-Ph- (89%); *p*-H₃C-Ph- (81%);
2-Th- (86%); 2-Nh- (70%); R¹=*n*-Bu-, R²=*n*-Pr- (48%); R¹-R²=  (53%)

В рамках данной работы нами проведено квантовохимическое моделирование данной реакции с использованием комбинированного подхода B2PLYP-D3BJ/6-311+G**//B3LYP/6-31+G*. Оптимизация геометрий и расчет колебательных поправок всех стационарных точек осуществлялись в методе B3LYP с учётом растворителя в рамках кластерно-континуальной модели (две молекулы этанола в явном виде, остальной массив растворителя в IEF PCM). Далее энергия полученных структур уточнялась в одноточечном расчёте с использованием дабл-гибридного функционала B2PLYP-D3 с затуханием по Бекке-Джонсону (BJ). Дополнительно учитывалась поправка на энергию сольватации в IEF PCM. Изменение энтропии вещества при переходе из газовой фазы в раствор этилового спирта учтено согласно уравнению:

$T\Delta S_l = 0.69 \cdot T\Delta S_g - 0.76$ ккал/моль. Все расчеты проведены в программном пакете Gaussian 16.

Образование 3-метилпирроло[1,2-*a*]пиразин-2-оксида состоит из двух последовательных процессов: оксимирования и внутримолекулярной циклизации.

На первом этапе исследования нами проведено моделирование механизма реакции оксимирования, в котором рассматриваются несколько последовательных стадий: i) нуклеофильное присоединение гидроксиламина к кетону с образованием цвиттер-ионного интерме-

диата; ii) внутримолекулярный перенос протона с образованием карбиноламина; и iii) отщепление молекулы воды.

За точку отсчета (**1**) принята сумма свободных энергий изолированных молекул *N*-алленил-5-фенил-пиррол-2-ил-карбальдегида, гидроксилamina, двух молекул этанола. Образование комплекса **2** из этих четырех молекул приводит к повышению энергии системы на 2.6 ккал/моль относительно **1**. Нуклеофильное присоединение гидроксилamina атомом азота к двойной C=O связи через **TS**_{2→3} с образованием комплекса **3** сопровождается повышением свободной энергии на 16.8 ккал/моль. Поворот гидроксильной группы протоном на образовавшийся *O*-анионный центр приводит к более выгодному на 3.4 ккал/моль комплексу **4**. Дальнейший перенос протонов по цепочке –N···H···O(Et)···H···O(Et)···H···ОНС– через **TS**_{3→4} формирует комплекс (гидроксиамино)(5-фенил-*N*-алленил-1*H*-пиррол-2-ил)метанол·2EtOH **5**. Активационный барьер этой стадии, отсчитанный от **1**, составляет $\Delta G^\ddagger=17.8$ ккал/моль.

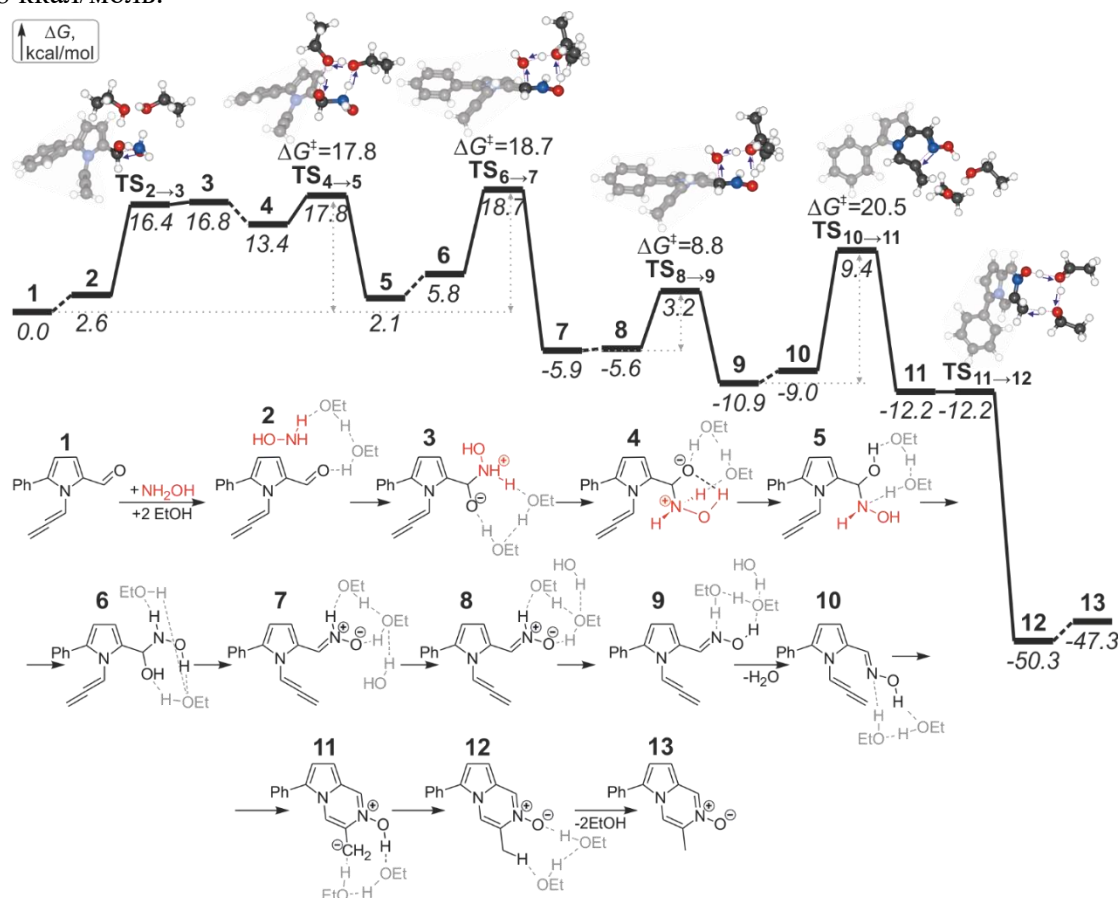


Рисунок 1. Реакционный профиль и схема реакции образования 3-метил-6-фенилпирроло[1,2-*a*]пиазин-2-оксида из *N*-алленил-5-фенилпиррол-2-карбальдегида и гидроксилamina и структуры переходных состояний, ΔG и ΔG^\ddagger в ккал/моль

В комплексе **6** молекула карбиноламина находится в *AP*-конформации с двугранным углом CCNO (194.4°), что способствует образованию *E*-альдоксима. Одна молекула спирта образует цепочку водородных связей –NOH···O(Et)–H···ОНС– от протона гидроксильной группы при атоме азота через одну молекулу этанола до гидроксильной группы при атоме углерода. Вторая молекула этанола координирована кислородом по NH-фрагменту и протоном по первой молекуле этанола. Такая перекоординация приводит к повышению свободной энергии на 3.8 ккал/моль относительно **3**. Далее с энергией активации $\Delta G^\ddagger=18.7$ ккал/моль одновременно происходит перенос протона по описанной цепочке водородных связей от гидроксила при атоме азота на гидроксильную группу при атоме углерода и разрыв связи C–

О через **TS**_{6→7}. В результате образуется комплекс **7** нитрона, двух молекул этанола и молекулы воды с понижением свободной энергии до $\Delta G = -5.9$ ккал/моль. Перекоординация молекулы воды приводит к комплексу **8**. Далее через **TS**_{8→9} происходит 1,2-перенос протона от атома азота на атом кислорода через две молекулы растворителя с активационным барьером $\Delta G^\ddagger = 9.1$ ккал/моль. Это приводит к образованию *E*-оксима в составе комплекса **9** с понижением свободной энергии до $\Delta G = -10.9$ ккал/моль.

Отщепление молекулы воды от комплекса **9** приводит к образованию комплекса (*E*)-*N*-гидрокси-1-(5-фенил-*N*-алленил-1*H*-пиррол-2-ил)метанимина·2EtOH **10** с небольшим повышением энергии системы ($\Delta G = 1.9$ ккал/моль). Атака интернального атома углерода алленовой группы неподелённой электронной парой атома азота оксимной группы осуществляется со свободной энергией активации $\Delta G^\ddagger = 20.5$ ккал/моль, отсчитанной от **9**. Циклизация приводит к образованию комплекса **11** цвиттер-ионного интермедиата (2-гидрокси-6-фенилпирроло[1,2-*a*]пиазин-2-иум-3-ил)метанид-иона с двумя молекулами этанола ($\Delta G_0 = -12.2$ ккал/моль). 1,4-Перенос протона по цепочке водородных связей от атома кислорода к углероду CH_2 -группы осуществляется без активационного барьера со значительным выигрышем в энергии ($\Delta G_0 = -50.3$ ккал/моль) при формировании комплекса 3-метил-6-фенилпирроло[1,2-*a*]пиазин-2-оксида с двумя молекулами **12**. Диссоциация **12** на 3-метил-6-фенилпирроло[1,2-*a*]пиазин-2-оксид **13** и две молекулы этанола происходит с небольшим повышением энергии на 3 ккал/моль. Таким образом, лимитирующей стадией на пути образования 3-метил-6-фенилпирроло[1,2-*a*]пиазин-2-оксида **13** оказывается стадия внутримолекулярной циклизации, что согласуется с экспериментальными данными ЯМР-мониторинга реакции, свидетельствующего о накоплении *E*-оксима и его дальнейшем расходовании с образованием циклического нитрона.

Квантовохимическое исследование реакции *N*-алленилпирролкарбальдегидов и гидроксиламина показало, что стадия оксимирования осуществляется через образование промежуточного нитрона с последующей изомеризацией в оксим. Продемонстрировано, что скорость-определяющей стадией реакции является стадия внутримолекулярной циклизации. Полученное значение энергии активации лимитирующей стадии ($\Delta G^\ddagger = 20.5$ ккал/моль) соответствует проведению реакции при комнатной температуре.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № FZZE-2024-0002. Тепляшин Н.В. благодарит за финансовую поддержку грант конкурса молодых ученых ИрИХ СО РАН.

Список литературы

1. Tetrahedron 1987, 43 (14), 3237–3246, doi:10.1016/S0040-4020(01)90291-1.
2. J. Org. Chem. 1989, 54 (12), 2862–2869, doi:10.1021/jo00273a018.
3. Org. Lett. 2009, 11 (17), 3858–3861, doi:10.1021/ol901441t.
4. J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, No. 8, 466, doi:10.1039/c39720000466.
5. Chem. Rev. 2019, 119 (7), 4684–4716, doi:10.1021/acs.chemrev.8b00476.
6. J. Med. Chem. 2022, 65 (13), 8699–8712, doi:10.1021/acs.jmedchem.2c00473.
7. Eur. J. Med. Chem. 2018, 146, 260–273, doi:10.1016/j.ejmech.2018.01.042.
8. Bioorg. Med. Chem. Lett. 2019, 29 (11), 1350–1356, doi:10.1016/j.bmcl.2019.03.044.
9. RSC Adv. 2018, 8 (32), 17837–17846, doi:10.1039/C8RA00820E.
10. Synthesis (Stuttg). 2017, 49 (17), 4065–4081, doi:10.1055/s-0036-1588454.
11. J. Org. Chem. 2015, 80 (8), 3806–3814, doi:10.1021/acs.joc.5b00034.
12. Tetrahedron 2011, 67 (39), 7563–7569, doi:10.1016/j.tet.2011.07.074.
13. Org. Lett. 2010, 12 (17), 3863–3865, doi:10.1021/ol101538x.
14. J. Org. Chem. 2020, 56 (2), 225–233, doi:10.1134/S1070428020020082.
15. Synlett 2019, 30 (3), 307–311, doi:10.1055/s-0037-1610859.

16. J. Org. Chem. 2019, 84 (16), 9859–9868, doi:10.1021/acs.joc.9b00784.
17. Asian J. Org. Chem. 2016, 5 (1), 9–30, doi:10.1002/ajoc.201500211.
18. Org. Chem. Front. 2016, 3 (1), 116–130, doi:10.1039/c5qo00122f.
19. Org. Chem. Front. 2020, 7 (24), 4019-4025 doi:10.1039/d0qo00762e.

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВЗГЛЯД НА ОБРАЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ВКЛЮЧЕНИЯ МЕЖДУ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ И ХЕЛИДОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

Терехина Е.Н.¹, Одинцова Е.Г.², Антипова М.Л.², Петренко В.Е.²

¹ Ивановский государственный университет, Иваново

² Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново

lena.aleksandrovskaya.lena@mail.ru

Моделирование комплексов включения с циклодекстринами имеет 50-летнюю историю, но только в последние годы вычислительные ресурсы и возможности методов квантово-химических расчетов и молекулярной динамики позволяют проводить моделирование комплексов на микросекундных интервалах, на которых эффективно исследуются конформационные изменения и связывание циклодекстрина с лигандом. Современные методы моделирования позволяют получить более совершенные модели лигандов и циклодекстринов, учитывать гибкость, поляризуемость и облегчают сопоставление с экспериментальными результатами.

Циклодекстрины (ЦД) представляют собой циклические олигосахариды, состоящие из глюкопиранозильных звеньев, связанных α -(1,4)-связями. Существуют разные виды, но более распространены α -, β -, γ -циклодекстрины. ЦД имеют гидрофильную внешнюю поверхность и гидрофобную внутреннюю полость, способны образовывать супрамолекулярные комплексы включения «хозяин-гость» с различными соединениями «гостями» (биологически активными соединениями).

Хелидоновая кислота (ХК) – гетероциклическая органическая кислота с пирановым скелетом, обладающая широким спектром фармакологических эффектов: обезболивающим, противомикробным, противовоспалительным, онкостатическим и седативным [1-3]. ХК относится к так называемым «малым» молекулам с остеогенными свойствами, что делает ее перспективной в создании новых препаратов для лечения заболеваний опорно-двигательного аппарата, вызванных нарушением формирования и регенерации костной ткани. Востребованность ХК в фармакологии обуславливает интерес к разработке ее новых лекарственных форм с повышенной биодоступностью и контролем высвобождения, что увеличит её стабильность, уменьшит токсичность, повысит эффективность лекарственного препарата и снизит побочные эффекты. Мы исследовали возможность и перспективы применения ЦД в качестве носителей для молекулы ХК. Такая задача была поставлена впервые, до настоящего времени подобные исследования не проводились.

Цель исследований: построение моделей комплексов включения β -циклодекстрина с хелидоновой кислотой. Для достижения поставленной цели решались конкретные задачи:

с применением квантовохимических методов построены и оптимизированы молекулы β -циклодекстрина, хелидоновой кислоты; методом DFT проведена оценка взаимодействия в комплексе «гость-хозяин»;

с использованием молекулярного докинга построены модели комплексов включения, выбрана оптимальная конфигурация комплекса;

для оценки устойчивости комплекса включения β -циклодекстрина с хелидоновой кислотой в водном растворе при 298,15 К и 0,997 г/см³ проведено моделирование методом молекулярной динамики (МД).

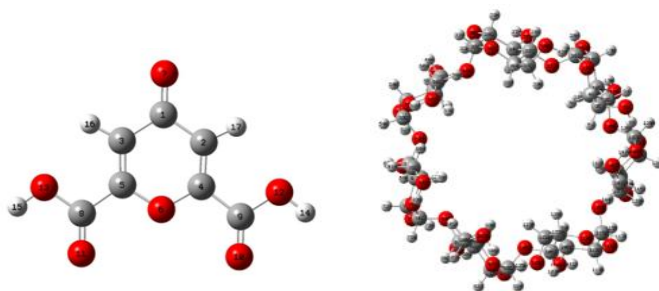


Рисунок 1. Молекулы хелидоновой кислоты и β -циклодекстрина.

На первом этапе моделирования в программном пакете GaussView 5.0 были созданы входные файлы с молекулярными структурами β -ЦД и ХК (Рисунок 1). Затем, в программном пакете Gaussian 09 [4] методом DFT с использованием гибридного функционала B3LYP с базисным набором 6-31G были рассчитаны геометрические параметры молекул (длины связей и валентные углы) и распределение зарядов на атомах, проведен сравнительный анализ конформаций ХК с литературными данными [5], где использовался метод DFT-B3LYP и базис 6-311++G(d,p). Полученные оптимизированные структуры были использованы в молекулярном докинге в качестве стартовых состояний.

На втором этапе в программе AutoDock 4.2.6. [6] был проведен молекулярный докинг, для поиска оптимального положения ХК как «гостя» в полости β -циклодекстрина - «хозяина» и расчета энергий связывания между молекулами. При выполнении расчетов докинга одна из молекул фиксируется в пространстве, а вторая пристыковывается к ней с разных сторон и в разных ориентациях. Для каждой конформации полученного комплекса производились расчеты оценочной функции, основанной на комплементарности свойств поверхности, электростатических взаимодействиях, ван-дер-ваальсовом отталкивании, энергии десольватации, энергии, водородных связей и других взаимодействий.

На основе полученных характеристик конформаций комплексов с отрицательными энергиями связывания был проведен анализ основных вкладов в энергию связывания:

$$E_{\text{связ}} = E_{\text{м}} + E_{\text{вн}} + E_{\text{вр}} - E_{\text{св}},$$

где $E_{\text{м}}$ - межмолекулярная энергия, $E_{\text{вн}}$ - внутренняя энергия, $E_{\text{св}}$ - свободная энергия, $E_{\text{вр}}$ - энергия вращения, значения приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Оптимальная конформация комплекса β -циклодекстрина и хелидоновой кислоты.

Оптимальная конформация комплекса	Полученные характеристики
	$E_{\text{м}} = -4.12$ ккал/моль
	$E_{\text{вн}} = -1.52$ ккал/моль
	$E_{\text{вр}} = 1.19$ ккал/моль
	$E_{\text{св}} = -2.93$ ккал/моль

Устойчивость комплекса включения β -ЦД с ХК в водной среде была исследована с помощью метода классической МД. На основе структурных данных молекул комплекса (о всех длинах и жёсткостях всех связей, о равновесных значениях углов, зарядах на атомах макромолекулы и лиганда), полученных на предыдущих этапах, была построена топология для моделируемой системы и подобраны соответствующие силовые поля. Силовое поле β -циклодекстрина и хелидоновой кислоты создавалось с помощью LigParGenServer [7]. Моле-

кулярное взаимодействие и параметры для воды описаны моделью TIP4P в силовом поле OPLS-AA.

МД моделирование проводилось в NVT-ансамбле с использованием программного пакета GROMACS 2019.6 [8] при 298,15 К. Моделируемая ячейка содержала комплекс включения β -ЦД/ХК, который был помещен в центр ячейки, и 5832 молекул растворителя (воды). Объем ячейки рассчитывался как сумма ван-дер-ваальсовых радиусов всех молекул.

На протяжении всего времени моделирования комплекс включения не всегда был стабильным. Известно, что глубина полости β -ЦД (расстояние между ободами) составляет 0.78 нм. Соответственно, расстояние от центра полости до ободов равно 0.39 нм. На интервалах времени, когда расстояние от центра полости ЦД до центра масс молекулы-гостя намного превышает это значение, ХК покидает полость ЦД и уходит в объем растворителя. (Рисунок 2)

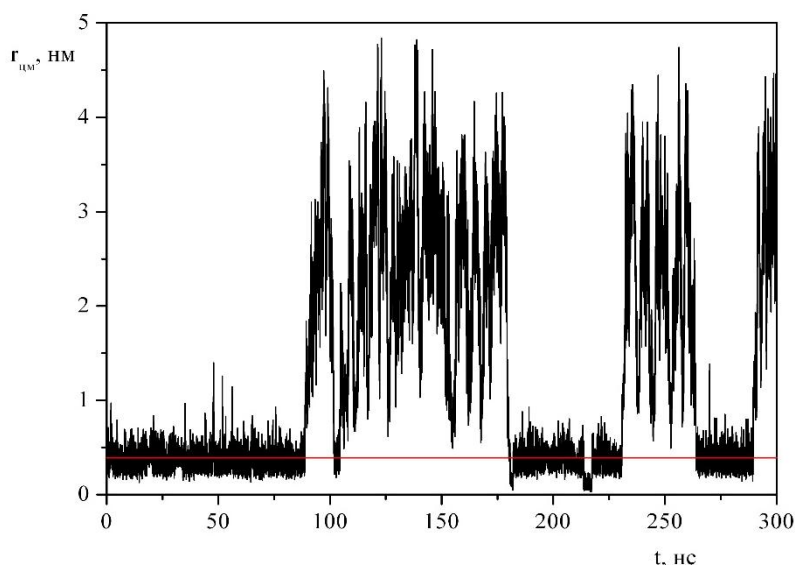
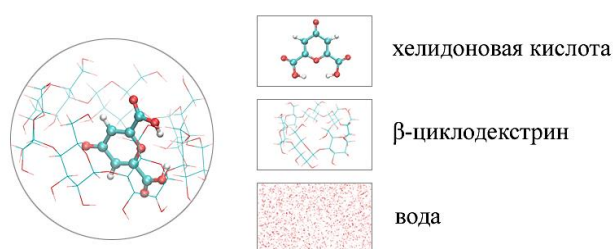


Рисунок 2. Изменение расстояния r_{cm} между центром масс β -циклодекстрина и центром масс хелидоновой кислоты в течение всего времени наблюдения.



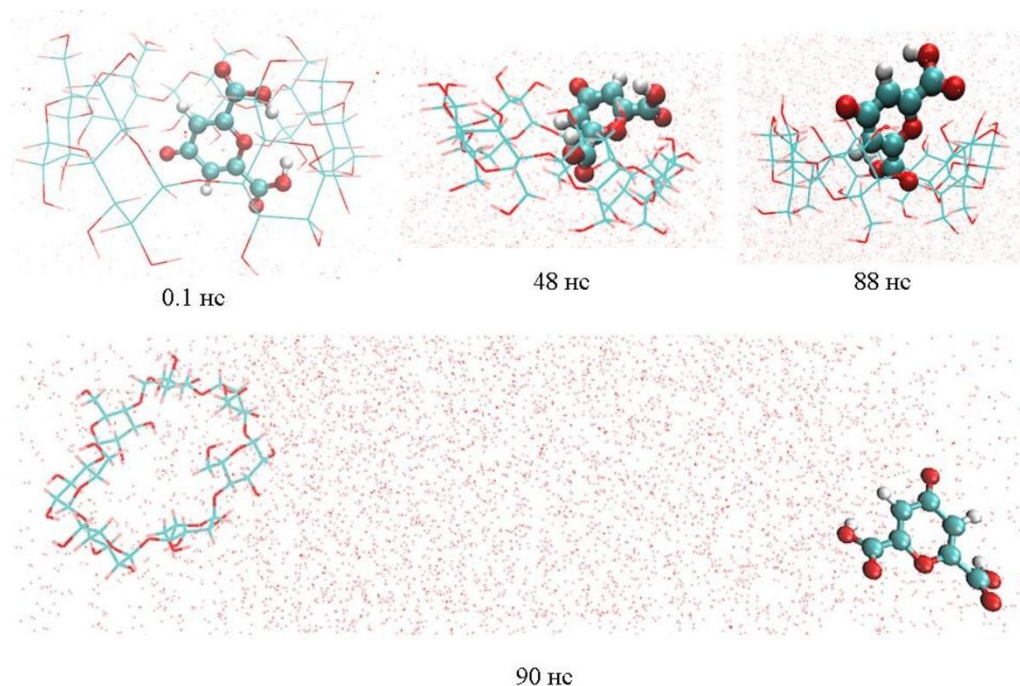


Рисунок 3. Мгновенные снимки комплекса включения на протяжении МД моделирования в водной среде.

На Рисунке 3 приведены несколько снимков, сделанных в отдельные моменты наблюдения. Молекула ХК, находясь внутри полости, все время меняла свое положение, кроме того, она на достаточно длительное время (до нескольких десятков наносекунд) выходила в объем флюида, после чего возвращалась в полость ЦД, т. е. в водной среде комплекс включения разрушался и затем вновь образовывался.

Проведенное МД моделирование показало, что существование комплекса включения β -циклодекстрина с хелидоновой кислотой в водной среде не является постоянным. В течение всего времени наблюдения наблюдались эпизоды инкапсуляции и высвобождения ХК, длительность эпизодов инкапсуляции достигала нескольких десятков наносекунд.

Список литературы

1. Biolog. and Pharmac. Bul. 2012, 666, doi: 10.1248/bpb.35.666.
2. Exp. Biol. and Med. 2016, 241, 1559, doi: 10.1177/1535370216642044.
3. Biomolecules. 2019, 9, 189, doi: 10.3390/biom9050189.
4. Frisch M. J. et al. Gaussian 16. – 2016.
5. Heliyon. 2019, 5, 01586, doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e01586.
6. J. Comp. Chem. 2009, 30, 2785, doi:10.1002/jcc.21256.
7. J. Amer. Chem. Soc. 1996, 118, 11225, doi:10.1002/jcc.21256.
8. GROMACS2019.6. <https://manual.gromacs.org/documentation/2019.6>.

ВЛИЯНИЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО ПРИБЛИЖЕНИЯ, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И СОЛЬВАТАЦИОННЫХ ПОПРАВОК НА КОНФОРМАЦИОННЫЕ ЭНЕРГИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КЛАСТЕРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ КАРБОНАТОВ

Тума А.А.^{1,2}, Рыжако А.С.^{2,3}, Отлётов А.А.², Миненков Ю.В.²

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

² Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, Москва

ва

³ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

tumaana@yandex.ru

Одним из распространенных вариантов моделирования растворителя в квантово-химических расчетах является представление последнего в виде нековалентно-связанных молекулярных кластеров общей формулы S_n , где n – число молекул растворителя. В частности, данные кластеры используются при расчете энергии Гиббса сольватации ионов в рамках так называемого «кластерного» термодинамического цикла.[1] Пространственная структура кластеров S_n предопределяет возможность их существования в форме различных конформеров, отличающихся взаимным расположением молекул растворителя. Кроме того, каждая отдельная молекула растворителя может также быть конформационно гибкой. Определение наиболее низкоэнергетических конформеров кластеров S_n критически важно для последующего надежного предсказания энергетических характеристик сольватации.

Существующие на данный момент подходы для решения конформационной задачи в случае подобных систем опираются на генерацию структур с помощью сэмплирования молекулярно-динамических траекторий, а также различных алгоритмов глобальной и локальной оптимизации с использованием поверхности потенциальной энергии (ППЭ) из вычислительно эффективных полуэмпирических (semiempirical, SE) методов и силовых полей (force fields, FF). На следующем этапе выборка наиболее стабильных конформеров (как правило, несколько десятков структур) может быть оптимизирована с использованием более высокоуровневых DFT методов, и на основе сопоставления энергий оптимизированных структур определяются наиболее низкоэнергетические конформеры кластеров S_n . Очевидно, что конечный результат конформационного поиска напрямую зависит от способности выбранного на предварительном этапе SE/FF метода определять относительные энергии конформеров для формирования репрезентативной выборки структур для пост-оптимизации. В связи с этим, целью данной работы является сопоставление конформационных энергий кластеров S_n , полученных с помощью широкого спектра квантово-химических приближений – от классических полуэмпирических методов и силовых полей, а также их современных GFN n -хTB/FF аналогов, разрабатываемых в группе S. Grimme,[2] – до гибридных функционалов DFT, включающих поправки на дисперсионные взаимодействия, в сочетании с базисными наборами def2-SVP и def2-TZVP (см. Рисунок 1). Эталонные конформационные энергии были получены с помощью неэмпирического метода RI-SCS-MP2 в сочетании с базисными наборами def2- n ZVPP ($n = T, Q$), с последующей экстраполяцией к пределу бесконечного базисного набора (CBS).

В качестве объектов исследования были выбраны кластеры органических карбонатов – винилкарбоната (VC), этиленкарбоната (EC), пропиленкарбоната (PC), бутиленкарбоната (BC), диметилкарбоната (DMC), этилметилкарбоната (EMC) и диэтилкарбоната (DEC), содержащие от 3 до 6 молекул растворителя. Актуальность определения низкоэнергетических конформеров этих систем обусловлена их широким применением в качестве электролитов в Li/Na-ионных аккумуляторах. Для генерации конформеров органических карбонатов была использована рабочая версия разрабатываемой в нашей группе программы Uniconf,[3] которая позволяет автоматически генерировать максимально отличающиеся по структуре конформеры отдельных молекул и их кластеров.

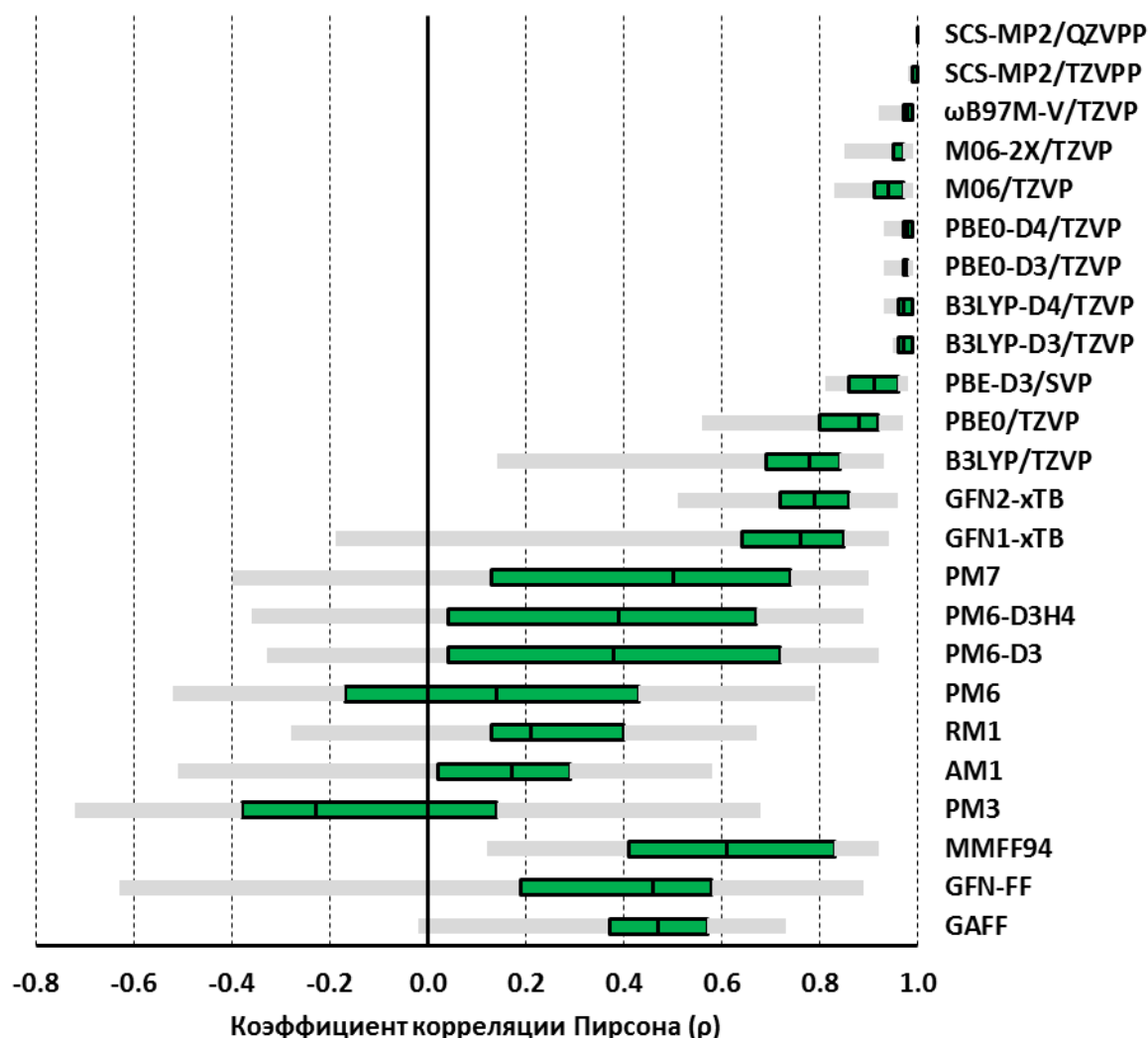


Рисунок 1. Коэффициенты корреляции Пирсона для конформационных энергий кластеров S_n ($n = 3-6$) органических карбонатов. Эталонные конформационные энергии получены в приближении RI-SCS-MP2/CBS. Левая и правая стороны зеленых прямоугольников соответствуют первому (Q_1) и третьему (Q_3) квартилям, вертикальная линия внутри прямоугольника соответствует медианному значению ρ , левая и правая границы серых прямоугольных блоков соответствуют минимальному и максимальному значениям ρ . Использованы следующие сокращения в наименованиях базисных наборов: $nZVP(P) = \text{def2-}nZVP(P)$ ($n = T, Q$), $SVP = \text{def2-SVP}$.

Согласно полученным данным (Рисунок 1), классические полуэмпирические методы (PM3, AM1, RM1, RM6, PM6-D3, PM6-D3H4, PM7) и силовые поля (MMFF94, GAFF, GFN-FF) неспособны предсказывать надежные конформационные энергии рассматриваемых молекулярных кластеров S_n . Существенное улучшение предсказательной способности можно отметить для современных полуэмпирических методов GFN n -xTB, точность которых в большинстве случаев достаточна, по крайней мере, для исключения из дальнейшего рассмотрения наименее стабильных конформеров. В то же время, различные DFT функционалы, включающие дисперсионные поправки, обеспечивают надежные конформационные энергии, коррелирующие с их эталонными (RI-SCS-MP2/CBS) аналогами.

Моделирование конформационных ансамблей в условиях, приближенных к экспериментальным (ненулевая температура, наличие растворителя) требует дополнения рассчитан-

ных конформационных электронных энергий соответствующими поправками ΔG_{therm} и ΔG_{solv} для перехода к конформационным энергиям Гиббса. В связи с этим, в данной работе было проанализировано влияние учета этих поправок на конформационные энергии. Поправка ΔG_{therm} была получена как в рамках классического приближения ЖРГО (sRRHO), так и с использованием его модифицированного варианта (msRRHO), [4–6] позволяющего уменьшить влияние низких колебательных частот на колебательные составляющие энтропии (S_{vib}) и внутренней энергии (E_{vib}). Данные расчеты были выполнены с помощью отдельной программы, [7] доступной в GitHub репозитории нашей группы. Для расчета сольватационной поправки ΔG_{solv} , учитывающей наличие растворителя, была использована континуальная модель сольватации CPCM, а также недавно предложенная нами модель Solv, [8] включающая дополнительные неэлектростатические вклады в энергию Гиббса сольватации.

Согласно полученным результатам, влияние температурных поправок ΔG_{therm} на конформационные энергии кластеров S_n невелико, в особенности, в случае использования приближения msRRHO для их расчета. В последнем случае медианный коэффициент корреляции Пирсона между конформационными электронными энергиями и энергиями Гиббса $\rho > 0.93$, независимо от конкретного варианта данного приближения и пороговой частоты ($\tau = 50 \text{ см}^{-1}$, 100 см^{-1}). Напротив, поправки ΔG_{solv} оказывают большее влияние на конформационные энергии, приводя к сужению их диапазона в рамках рассматриваемых ансамблей конформеров отдельных кластеров S_n . Наиболее заметен этот эффект в случае сильнополярных органических карбонатов (PC, EC, VC, BC), для которых различие максимальных конформационных энергий ΔE и $(\Delta E + \Delta G_{\text{solv}})$ достигает 10 ккал/моль. Совокупное влияние поправок ΔG_{therm} и ΔG_{solv} может существенно изменять как ранжирование конформеров кластеров S_n , так и абсолютные значения конформационных энергий. Таким образом, их учет необходим для надежного конформационного поиска/сэмплинга в растворе.

Авторы благодарят Российский Научный Фонд (проект РНФ 24-23-00301) за финансовую поддержку

Список литературы

1. J. Phys. Chem. B 2008, 112 (32), 9709, doi.org/10.1021/jp802665d.
2. Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci. 2021, 11 (2), e1493, doi.org/10.1002/wcms.1493.
3. GitHub: Uniconf Conformer Generator Program, <https://github.com/QuantumChemistryGroup/uniconf-bin> (Accessed September 25, 2024).
4. Chem. Eur. J. 2012, 18 (32), 9955, doi.org/10.1002/chem.201200497.
5. Chem. Sci. 2021, 12 (19), 6551, doi.org/10.1039/d1sc00621e.
6. J. Comput. Chem. 2023, 44 (22), 1807, doi.org/10.1002/jcc.27129.
7. GitHub: Thermochemistry Repository, <https://Github.Com/QuantumChemistryGroup/Thermochemistry>, (Accessed September 25, 2024).
8. J. Chem. Theory Comput. 2023, 19 (15), 5221, doi.org/10.1021/acs.jctc.3c00410.

АНГАРМОНИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ РАСЧЁТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Туровцев В.В

Тверской государственный медицинский университет, Тверь
turtsma@tversu.ru

Расчёт термодинамических функций веществ по молекулярным данным, как правило, осуществляется в приближении разделения движений, когда полное молекулярное движение представляется совокупностью электронного, поступательного, вращательного и колебательного движений с учётом конформационного разнообразия. Модель разделения движений есть следствие факторизации волновой функции – разбиение единой функции на множители. Такое разбиение приходится проводить из-за невозможности решения многомерного уравнения Шрёдингера, что, в свою очередь, приводит к отдельным уравнениям Шрёдингера для каждого вида движений. Уравнение для поступательного движения центра масс решается точно. Решение для свободного вращения жёсткого несимметричного волчка (жёсткий ротор) может быть получено численно с достаточной точностью. Движение ядер упрощается до одномерных гармонических осцилляторов, где получено аналитическое представление. А электронное уравнение сводится к одноэлектронному приближению. При вычислении термодинамических функций многоатомных молекул перекрёстными слагаемыми (взаимодействием движений) пренебрегают.

Основные погрешности при определении термодинамических функций проистекают из-за пренебрежения низколежащими конформерами (мольные доли, вклад смещения, зеркальная изомерия), неточного учёта межэлектронной корреляции (одноэлектронное представление) и гармонического приближения.

Энтальпия, энтропия и свободная энергия Гиббса суть термодинамические потенциалы - их величина зависит от выбора начала отсчёта. Абсолютной величиной является теплоёмкость, интегрированием которой в термодинамике и получают энтальпию, энтропию и свободную энергию. При интегрировании возникает нулевое слагаемое, включающее все не-температурные составляющие. Температурная зависимость теплоёмкости измеряется на опыте. Для табличных (рекомендованных) величин термодинамических потенциалов началом отсчёта, как правило, выбирают простые вещества. Тогда энтальпия и свободная энергия представляют собой энтальпию и свободную энергию реакции образования из простых веществ. Абсолютное значение энтропии получаю при учёте внутренних и внешней симметрий (нулевая или остаточная энтропия).

Статистическая физика позволяет найти значения термодинамических функций, не прибегая к эксперименту. Здесь требуется вычислить статистическую сумму, представляющую собой сумму обратных экспонент энергий системы. Комбинация логарифмов и производных по температуре дают выражения для всех термодинамических величин. Таким образом для вычисления статистической суммы и, следовательно, термодинамических функций требуется решить молекулярное уравнение Шрёдингера или уравнения Шрёдингера для каждого движения. Как отмечено выше, часть уравнений Шрёдингера уже решено, для них найдены точные выражения вкладов в термодинамические функции при произвольной температуре.

Решение электронного многомерного уравнения Шрёдингера в квантовой химии сводится к одноэлектронной задаче. Существует целый «зверинец» различных приближений. Здесь хорошо себя зарекомендовала Теория функционала плотности (DFT), однако требуется подбор функционала под конкретное вещество, что требует предварительной калибровки на известных, хорошо изученных и близких по строению (реперных) соединениях. Отдельно стоят методы, где к полученной полной электронной энергии добавляются различные поправки на неполноту базиса, аппроксимации к вариационному пределу, степень учёта межэ-

лектронной корреляции, ангармонизмы, а также эмпирические поправки, полученные при параметризации на обучающем множестве реперных соединений, например, $G-n$ и CBS. В докладе на примере гомологического ряда алканов приведён пример подбора функционала при определении энтальпии образования из простых веществ.

Существует несколько моделей учёта ангармонизмов, простейшая из которых есть масштабирование колебательных частот и использование таких частот в стандартных соотношениях статистической физики. Таким образом в формулы гармонической модели подставляются подправленные частоты, чтобы получить нужное значение колебательного вклада при температуре 298 К. Однако с повышением температуры такая модель даёт увеличивающуюся ошибку. Стандартная модель “rigid rotator – harmonic oscillator” (RRHO) предполагает, что колебательные состояния находятся в параболических потенциальных ямах с бесконечно высокими стенками, уровни расположены эквидистантно, число уровней бесконечно, т.е. отсутствует диссоционный предел. Модель разделения движений, где колебательный вклад представляет собой энергии осцилляторов, включает нулевую энергию. Величина этой энергии уже у этана равна около 190 кДж/моль, у следующего гомолога пропана около 270 кДж/моль. Т.е. ошибка в 5% при расчёте нулевой энергии может приводить к погрешности 10 кДж/моль и выше, что значительно больше, чем «химическая точность» в 1 ккал/моль для энтальпии образования. Если в нулевую энергию наибольший вклад дают «высоколежащие» частоты (в см^{-1}), в первую очередь, валентные водородные колебания, то в температурной составляющей колебательного вклада основная доля принадлежит «низколежащим» частотам движений большой амплитуды. Здесь простая модель усложняется и приходится подбирать масштабирующие множители под каждую форму колебаний.

Представленная в докладе модель “rigid rotator – anharmonic oscillator” (RRAO) определяет колебательный вклад в температурном интервале 298 – 1500 К прямым суммированием энергий конечного числа уровней каждой i -й моды ($E_{anharm,i}$), находящихся в непараболических потенциальных ямах. Энергия $E_{anharm,i}$ находится с помощью ряда Данхема (2), параметры которого (n_{max} – число уровней в яме, $n_{max} \geq n$ – колебательное квантовое число и $\chi_{i,i}$ – диагональная постоянная матрицы ангармоничности) получают из двух наборов частот (гармонических ν_{harm} и ангармонических ω). Ряды Данхема строят для по-отдельности для каждого из $3N-6$ колебаний, где N – число атомов в молекуле.

Многоатомные молекулы содержат неконцевые одинарные связи, вокруг которых (как некой оси) возможны крутильные колебания фрагментов молекулы, переходящие при возбуждении во внутреннее заторможенное вращение. Обычно задача внутреннего вращения сводится к решению торсионного уравнения Шредингера. Решение уравнения в матричном виде даёт значения энергетических уровней. В этом случае из колебательного вклада удаляются вклады крутильных частот и добавляется вклад внутреннего вращения. Наибольшее влияние вклад внутреннего вращения оказывает на энтропию.

В докладе, в качестве примера, проведён расчёт энтропии, свободной энергии, энтальпии и теплоёмкости цистеина и оксокана. Расчёт включает несколько этапов: выделение основного конформера и конформеров, лежащих выше по энергии и вносящих заметный вклад в термодинамические свойства; определение электронного, поступательного, вращательного и колебательного вкладов в термодинамические свойства (колебательный вклад рассчитывался в гармоническом и ангармоническом приближениях); определение термодинамических функций отдельных конформеров; определение мольных долей конформеров и вклада смешения; на последнем этапе – определение термодинамических функций вещества с учётом вклада смешения (в гармоническом и ангармоническом приближениях) и анализ значимости вклада смешения.

ПОПРАВКА НА КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ ЧАСТОТЫ К МОЛЕКУЛЯРНОМУ ПАРАМЕТРУ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩЕМУ ЯДЕРНО-СПИН-ЗАВИСИМЫЕ ЭФФЕКТЫ, НАРУШАЮЩИЕ ПРОСТРАНСТВЕННУЮ ЧЁТНОСТЬ В КАТИОНЕ $^{29}\text{Si}^{16}\text{O}^+$

Турченко П. Д.^{1,2}, Скрипников Л. В.^{1,2}

¹ Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова
НИЦ «Курчатовский институт», Гатчина

² Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург
p.d.turchenko@vk.com

В работе [1] обсуждается вычисление молекулярного параметра W_A , характеризующего ядерно-спин-зависимые эффекты, нарушающие пространственную чётность (NSD-PV) в катионе $^{29}\text{Si}^{16}\text{O}^+$ для основного состояния. Одним из таких эффектов является ядерный анапольный момент [2], который доминирует в NSD-PV [3]. В работе [1] перечислены различные источники вкладов и их неопределённости, к которым также можно добавить поправку на колебания молекулы.

При учёте колебательной поправки в первом приближении становится ясно, что для её корректного описания необходимо учитывать неадиабатические эффекты. В адиабатическом приближении термы основного состояния $\Sigma_{1/2}$ и возбуждённого состояния $\Pi_{1/2}$ «отталкиваются» друг от друга из-за спин-орбитального взаимодействия. В результате функция $W_A(R)$ (где R — межъядерное расстояние) имеет разрыв в точке «псевдопересечения» этих термов, что мешает корректному усреднению по колебательным частотам основного состояния. Следовательно, для решения неадиабатической колебательной задачи с использованием скалярно-релятивистских расчётов необходимо учитывать недиагональный матричный элемент спин-орбитального взаимодействия между этими термами.

В этой работе с использованием метода связанных каналов [4] обсуждается решение неадиабатической колебательной задачи. Также была написана программа на Python для расчёта неадиабатических колебательных волновых функций. Полученный результат необходим для интерпретации эксперимента, который готовится группой из MIT [5] и направлен на уточнение Стандартной модели в секторе слабых взаимодействий.

Работа поддержана грантом Российского научного фонда № 24-12-00092 и грантом «БАЗИС» № 24-1-1-36-3.

Список литературы

1. P. D. Turchenko, L. V. Skripnikov, Molecular Parameter Characterizing NSD-PV in the $^{29}\text{Si}^{16}\text{O}^+$ Cation, Book of abstracts XIII International Conference on Chemistry for Young Scientists “MENDELEEV 2024”, 793 (2024).
2. Ia. B. Zel'dovich, Electromagnetic Interaction with Parity Violation, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 33, 1531–1533 (1958).
3. J. S. M. Ginges, V. V. Flambaum, Violations of Fundamental Symmetries in Atoms and Tests of Unification Theories of Elementary Particles, Phys. Rep. 397, 63–154 (2004).
4. С. В. Козлов, Е. А. Пазюк, Моделирование энергетических и радиационных характеристик возбуждённых электронных состояний молекулы KRb, кандидатская диссертация (2020).
5. J. Karthein, S. M. Udrescu, S. B. Moroch, et al., Electroweak Nuclear Properties from Single Molecular Ions in a Penning Trap, Phys. Rev. Lett., 133, 033003 (2024).

ВЫСОКОТОЧНОЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СВОЙСТВ ТЯЖЁЛЫХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

Уваров А.А., Смирнов А.Н., Соломоник В.Г.

Ивановский государственный химико-технологический университет

sol@isuct.ru

Информация о свойствах тяжёлых *s*-элементов и их соединений находит применение при изучении электрослабых взаимодействий и при построении новой физики, выходящей за пределы Стандартной модели [1]. Результаты выполненных к настоящему времени квантово-химических расчетов этих систем заметно уступают по своей точности аналогичным расчетам систем, содержащих атомы из других групп периодической системы элементов. Не в последнюю очередь это связано с отсутствием в литературе достаточно широких базисов для этих атомов. Наиболее широкие корреляционно-согласованные базисы для тяжелых *s*-элементов, aug-cc-pwCVnZ-PP ($n = T, Q, 5$), опубликованные в [2], имеют ряд серьезных недостатков. Во-первых, они предназначены для использования в сочетании с эффективными основными потенциалами (ЕСР) слишком большого размера. Они не замещают собой всего лишь 9 электронов атомов: валентные *ns*- и внешнеосновные $(n-1)sp$ [3]. Между тем, известно [4], что высокоточное моделирование свойств *s*-элементов и их соединений невозможно без учета корреляции более «глубоких» электронов, и в первую очередь тех, что находятся на $(n-2)spd$ -оболочках. Во-вторых, расчеты первых потенциалов ионизации IP_1 атомов Cs и Fr, выполненные нами с использованием базисов [1], показали неизменность величины IP_1 при расширении базиса от четырехэкспонентного (QZ) до пятиэкспонентного (5Z) (см. табл. 1). Это очевидная ошибка: для столь многоэлектронных систем сходимость результатов расчетов к пределу полного базиса (CBS) с QZ-базисами еще не достигается. Аналогичный дефект мы наблюдали и в наших пробных расчетах свойств некоторых простых Cs- и Fr-содержащих молекул.

Таблица 1. Первые потенциалы ионизации атомов Cs, Fr (см^{-1}), рассчитанные с базисами aug-cc-pwCVnZ-PP из работы [1] и ЕСР из работы [3]. В состав ЕСР включены 46 из 55 и 78 из 87 электронов Cs и Fr соответственно

<i>n</i>	$IP_1(\text{Cs})$	$IP_1(\text{Fr})$
T	31309	32251
Q	31433	32435
5	31433	32434

Цель настоящей работы: построить корреляционно-согласованные базисные наборы трёх-, четырёх- и пятиэкспонентного качества для атомов Cs и Fr, предназначенные для использования в сочетании с малыми релятивистскими ЕСР, разработанными в Петербургском институте ядерной физики [5] и замещающими собой лишь 28 электронов атома Cs и 60 электронов атома Fr. Оптимизацию базисных наборов гауссовых функций мы провели, используя схему even-tempered (ET), позволившую получить для рассматриваемых гауссианов хорошо сбалансированную последовательность их экспонент. Построенные нами базисы мы обозначаем как aug-cc-ETnZ-PP. Приставки cc и aug означают, что базисы являются корреляционно-согласованными и что они дополнены набором диффузных функций. Схемы контракции (сжатия) базисов, которые, согласно нашим расчетам, являются оптимальными, показаны в таблице 2.

Таблица 2. Схема контрактации базисных наборов

	Примитивный набор	Сконтрактированный набор
aug-cc-ETTZ-PP	(15s13p10d6f3g)	[9s8p7d6f3g]
aug-cc-ETQZ-PP	(18s16p13d9f5g3h)	[12s11p10d9f5g3h]
aug-cc-ET5Z-PP	(21s19p16d12f7g5h3i)	[15s13p13d12f7g5h3i]

В нашей работе наряду с атомами цезия и франция мы рассмотрели молекулы гидридов и фторидов этих элементов, CsX и FrX (X = H, F). Расчеты проведены методом связанных кластеров CCSD(T), учитывающим одно- и двукратные электронные возбуждения и поправку по теории возмущений на трехкратные возбуждения. В расчетах потенциалов ионизации и сродства к электрону атомов базисы, показанные в табл. 2, были дополнены еще двумя наборами диффузных функций. Для атомов водорода и фтора использованы базисы aug-cc-pVnZ и aug-cc-pwCVnZ (n = T, Q, 5). В корреляционную процедуру вместе с валентными ns- и внешнеостовными (n-1)sp-электронами атомов Cs и Fr были включены электроны более глубоких оболочек атомных остовов: 4s4p4d Cs, 5s5p5d Fr. Кроме того, была учтена корреляция и 1s-электронов атома F. Полные энергии атомов и молекул, рассчитанные в этих базисных наборах, были экстраполированы к пределу полного базиса.

Далее, точность теоретических предсказаний была повышена введением следующих поправок:

1) $\Delta(\text{DK-PP})$ устраняет ошибку в расчетах, обусловленную заменой остовных электронов атомов Cs и Fr псевдопотенциалом (PP) и неучетом скалярных релятивистских эффектов на атомах H и F. Величина $\Delta(\text{DK-PP})$ определена путем сравнения результатов PP-расчетов и полноэлектронных расчетов с гамильтонианом Дугласа–Кролла–Гесса (DK) третьего порядка;

2) ΔCV устраняет ошибку, вызванную неучетом корреляции электронов еще более глубоких, внутренних оболочек атомных остовов, замещенных псевдопотенциалом. Поправку ΔCV мы определили в полноэлектронных расчетах с негруппированными базисами Дайалла;

3) ΔSO1 и ΔSO2 – учитывают вклады от спин-орбитальных взаимодействий первого и второго порядков соответственно;

4) ΔHO – учитывает вклад корреляционных эффектов высших порядков, вплоть до CCSDTQ для атомов Cs и Fr и для молекул CsH и FrH и вплоть до CCSDT(Q) для молекул CsF и FrF;

5) ΔQED – учитывает вклад эффектов квантовой электродинамики. Эта поправка была учтена в расчетах первого потенциала ионизации атомов Cs и Fr [6].

Результаты расчетов потенциалов ионизации и сродства к электрону атомов цезия и франция представлены в таблице 3. Рассчитанные нами величины IP_1 атомов Cs и Fr и сродства к электрону атома Cs отличаются от экспериментальных значений [7, 8] не более чем на 11 см^{-1} , а величина $\text{IP}_2(\text{Cs})$ – на 431 см^{-1} (0,2%). Результаты расчетов равновесных межъядерных расстояний r_e , частот гармонических колебаний ω_e и энергий диссоциации D_0 молекул представлены в таблицах 4 и 5. Рассчитанные величины r_e и ω_e молекулы CsF согласуются с экспериментом в пределах $0,0009 \text{ Å}$ и 1 см^{-1} соответственно. По-видимому, столь же высокой точностью обладают рассчитанные нами характеристики соединений франция.

Таблица 3. Рассчитанные и экспериментальные потенциалы ионизации и сродство к электрону Cs и Fr (см⁻¹)

	IP ₁ (¹ S ₀)		IP ₂ (² P _{3/2} ^o)		EA(¹ S ₀)	
	Cs	Fr	Cs	Fr	Cs	Fr
TZ	31243	32519	190243	178199	3774	3828
QZ	31322	32599	190811	178840	3783	3842
5Z	31353	32624	191033	179093	3787	3847
CBS(Q5)	31378	32644	191214	179299	3790	3850
Δ(DK–PP)	–21	–22	–788	–1206	+7	–30
ΔCV	+9	+33	+43	+70	+0	+0
ΔSO1			–4335	–11254		
ΔSO2	+15	+158	+213	+1832	+5	+52
ΔНО	+12	+7	–1	+3	+12	+18
ΔQED	+16	+40				
Теория, итог	31409	32860	186346	168744	3814	3890
Эксперимент	31406	32849	186777		3804	
Теория – эксп.	3	11	431		10	

Таблица 4. Рассчитанные и экспериментальные характеристики молекул CsH и CsF

	CsH			CsF		
	r _e , Å	ω _e , см ⁻¹	D ₀ , ккал/моль	r _e , Å	ω _e , см ⁻¹	D ₀ , ккал/моль
TZ	2.5095	878.7	41.5	2.3635	345.6	120.2
QZ	2.5027	884.3	42	2.3549	348.9	122.2
5Z	2.4989	887.2	42.3	2.3524	350.3	122.9
CBS(Q5)	2.4959	889.5	42.5	2.3503	351.5	123.6
Δ(DK–PP)	+0.0019	+0.4	+0.0	–0.0004	–0.4	–0.6
ΔCV	–0.0049	–0.2	–0.1	–0.0039	+1.3	–0.2
ΔSO2	–0.0012	+0.7	+0.0	–0.0008	+0.3	+0.0
ΔНО	–0.0005	+0.3	+0.0	+0.0011	–0.6	+0.2
Теория, итог	2.4912	890.7	42.4	2.3463	352.1	123.0
Эксперимент	2.4938	891	41.7±1.0	2.3454	352.6	123.6±1.0
Теория – эксп.	0.0026	0.3	0.7	0.0009	0.5	0.6

Таблица 5. Рассчитанные характеристики молекул FrH и FrF

	FrH			FrF		
	r _e , Å	ω _e , см ⁻¹	D ₀ , ккал/моль	r _e , Å	ω _e , см ⁻¹	D ₀ , ккал/моль
TZ	2.5576	881.7	38.4	2.4231	335.7	115.5
QZ	2.5515	885.9	38.9	2.4140	336.8	117.5
5Z	2.5492	887.6	39.1	2.4127	338.8	118.2
CBS(Q5)	2.5474	889.0	39.3	2.4116	340.0	118.7
Δ(DK–PP)	–0.0002	+1.2	+0.0	–0.0016	–1.7	–0.7
ΔCV	–0.0013	+4.7	–0.2	–0.0059	+1.9	–0.5
ΔSO2	–0.0100	+7.0	+0.2	–0.0070	+2.6	+0.3
ΔНО	–0.0005	+0.3	+0.0	+0.0012	–0.6	+0.2
Теория, итог	2.5354	902.2	39.3	2.3983	342.2	118.0

XI Всероссийская молодежная школа-конференция «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул»

Отметим, что точность результатов наших вычислений более чем на порядок превышает точность предыдущих теоретических предсказаний свойств атомов тяжелых *s*-элементов и молекул их соединений. Второй потенциал ионизации атома франция в нашей работе определен впервые.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FZZW-2023-0010).

Список литературы

1. Arrowsmith-Kron G., Athanasakis-Kaklamanakis M., Au M. et al. Rep. Prog. Phys. 2024, 87, 084301.
2. Hill J.G., Peterson K.A. J. Chem. Phys. 2017, 147, 244106.
3. Lim I.S., Schwerdtfeger P., Metz B., Stoll H. J. Chem. Phys. 2005, 122, 104103.
4. Skripnikov L.V., Maison D.E., Mosyagin N.S. Phys. Rev. A 2017, 95, 022507.
5. Mosyagin N.S. et al., Gatchina pseudopotentials and (pseudo)atomic basis sets: <http://www.qchem.pnpi.spb.ru/recp>.
6. Koziol K., Aucar G.A. J. Chem. Phys. 2018, 148, 134101.
7. Kramida A., Ralchenko Y., Reader J., NIST ASD Team, NIST Atomic Spectra Database, ver. 5.11 (2023), National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
8. Navarro-Navarrete J.E., Nichols M., Ringvall-Moberg A. et al. Phys. Rev. A 2024, 109, 022812.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БЕТУЛИНА С ПОЛЯРНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ НА ОСНОВЕ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

Филин П.Д., Жулидин П.А., Пластун И.Л.

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А., Саратов
filinbox98@gmail.com

Бетулин, представляющий собой пентациклический тритерпеноид группы лупана (рис. 1), широко распространен в природе, особенно в берёзовой коре. Благодаря своим потенциальным биологическим свойствам, включая противоопухолевую и противовирусную активность [1-2], это соединение привлекает значительный интерес в области фармакологии и химии природных веществ.

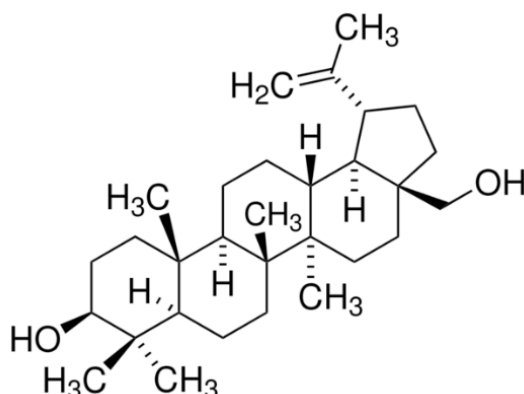


Рисунок 4. Структурная формула бетулина.

Экстракция бетулина из растительного сырья — это важный процесс для получения этого соединения в чистом виде для дальнейшего использования в фармацевтической промышленности. Чтобы процесс экстракции был эффективным, важно тщательно выбирать растворитель, учитывая возможные сольватационные взаимодействия и полярность среды. Растворитель оказывает ключевое влияние на результативность экстракции [3].

Водородные связи представляют собой важный тип межмолекулярного взаимодействия, который играет решающую роль в формировании структуры и функции биологических молекул. В контексте бетулина, эти связи могут быть особенно значимы для понимания его поведения в различных химических и биологических системах. Целью данного исследования является моделирование межмолекулярного взаимодействия бетулина с полярными растворителями и детальное описание процессов комплексообразования на основе водородных связей, которые возникают в этих системах. Это исследование направлено на раскрытие молекулярных механизмов, лежащих в основе этих взаимодействий, и на оценку их потенциального влияния на способность к экстракции бетулина.

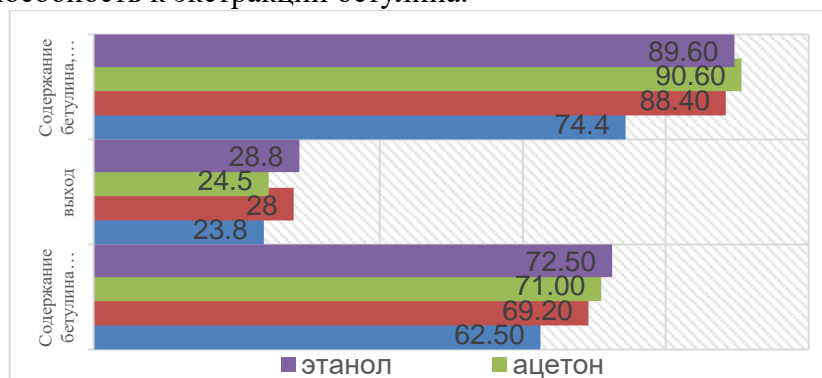


Рисунок 2. Содержание бетулина в экстракте, выход и содержание бетулина в объединенном осадке зависимости от растворителя, % [4]

В работе [4] было проведено исследование по экстракции бетулина из бересты органическими растворителями различной полярности и было установлено, что использование полярных растворителей позволяет получать экстракты с выходом до 28,8 %, содержащих от 90 до 95 % бетулина (рисунок 2). Исследователи отмечают, что с повышением температуры и полярности используемого растворителя общий объем экстракта увеличивается, но процентное содержание бетулина в экстракте уменьшается [4,5].

Для теоретического обоснования экстракционной способности различных полярных растворителей было проведено молекулярное моделирование и расчет спектров на основе метода теории функционала плотности (ТФП) [6] с использованием функционала B3LYP [6, 7] и базисного набора 6-31++G(2d, 2p). Поскольку межмолекулярное взаимодействие строится на основе образования водородных связей через гидроксильные группы бетулина, то в таком случае имеется всего две потенциальные возможности присоединения полярного растворителя, которые мы и рассмотрим. Оптимизированные структуры комплексов бетулина с полярными растворителями (ацетонитрил, изопропанол, ацетон, этанол) представлены на рисунке 3.

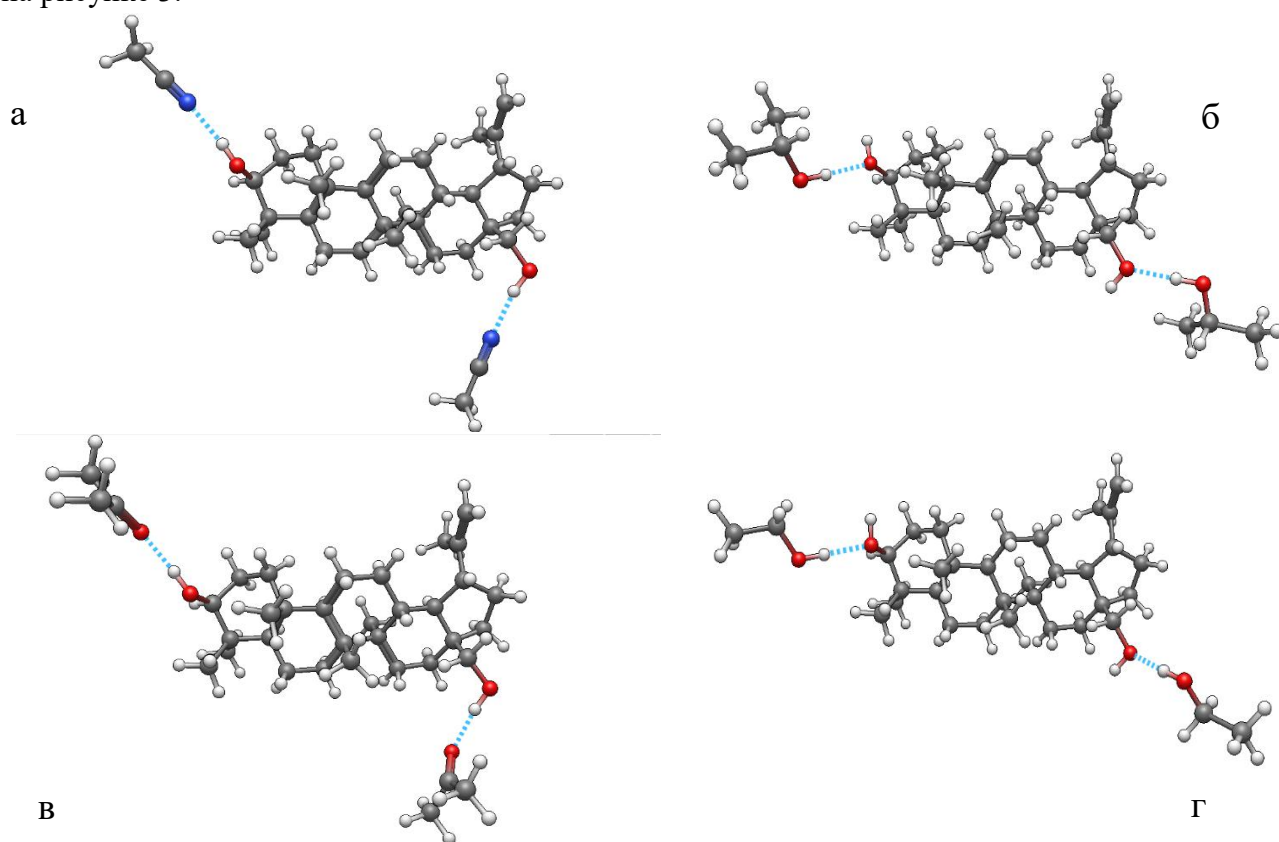


Рисунок 3. Оптимизированные структуры бетулина с различными растворителями (а – ацетонитрил, б – изопропанол, в – ацетон, г – этанол).

Поскольку образующиеся водородные связи дают резонансы в высокочастотной области ИК спектра от 3000 до 4000 cm^{-1} будем исследовать спектральные характеристики образующихся молекулярных комплексов бетулина с рассматриваемыми полярными растворителями. На рисунке 4 представлены ИК спектры высокочастотной области бетулина и его комплексов с полярными растворителями, такими как ацетонитрил, изопропанол, ацетон, этанол. В диапазоне частот от 2800 до 3100 cm^{-1} расположены пики частотных колебаний связей С-Н, пики в интервале от 3400 до 3500 cm^{-1} отвечают за колебания водородных связей комплексов бетулина с растворителями, в интервале от 3500 до 4000 cm^{-1} расположены валентные колебания свободных связей О-Н. Интенсивность и частота валентных колебаний водородных

связей растворителей и бетулина представлена в таблице 1. Энергии водородных связей были вычислены по эмпирической формуле Иогансена [8]:

$$-\Delta H = 0.3\sqrt{\Delta\nu - 40}$$

По результатам расчета выявлено, что энергия водородных связей комплекса различных полярных растворителей и бетулина увеличивается в ряду ацетонитрил 3.04 и 3.14 ккал/моль < изопропанол 3.09 и 3.37 ккал/моль < ацетон 3.79 и 3.91 ккал/моль < этанол 4.47 и 4.35 ккал/моль, что коррелирует с экспериментальными данными из работы [4] рисунок 2.

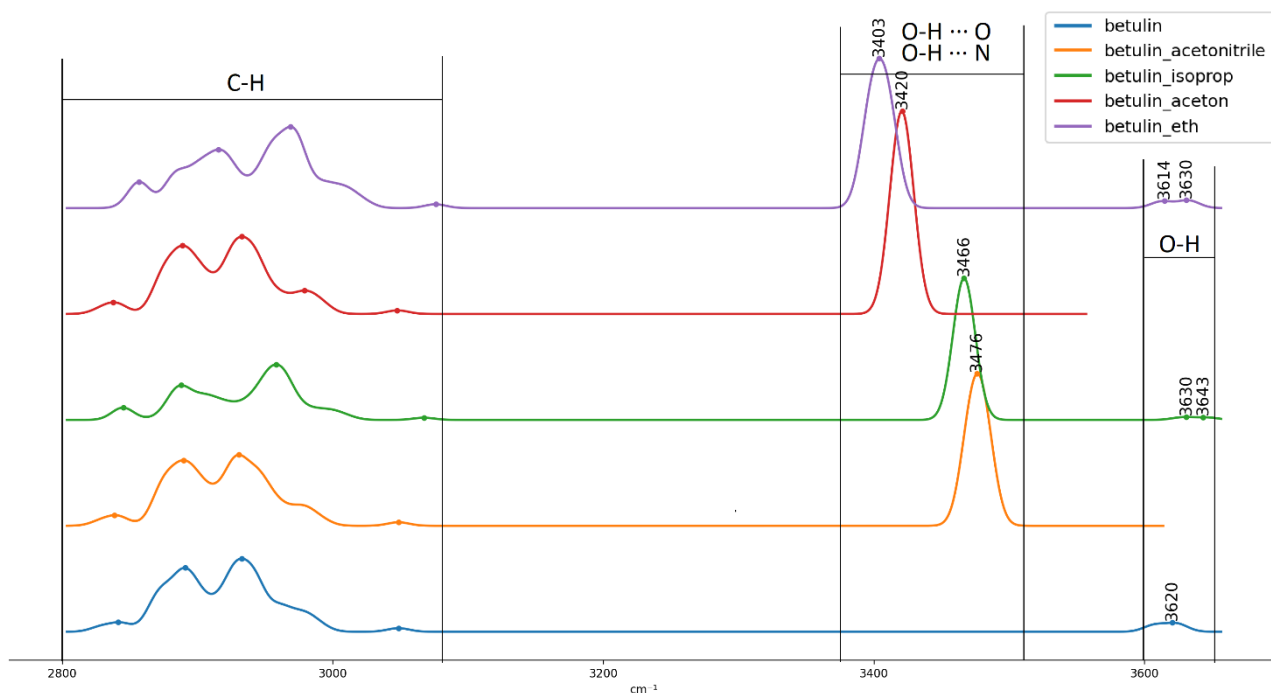


Рисунок 4. ИК спектры высокочастотной области бетулина (синий) и комплексов бетулина с растворителями (желтый – ацетонитрил, зеленый – изопропанол, красный – ацетон, фиолетовый – этанол).

Таблица 1. Рассчитанные параметры водородных связей.

Номер связи	Тип связи	Длина связи, Å	Длина водородного мостика, Å	Частота, cm ⁻¹	Частотный сдвиг Δν, cm ⁻¹	Энергия связи ΔH, kcal/mol	Интенсивность, km/mol
Бетулин и ацетонитрил							
1	O-H ... N	2.96	1.99	3654	142	3.04	866.44
2	O-H ... N	2.95	1.99	3664	149	3.14	839.76
Бетулин и изопропанол							
1	O ... O-H	2.88	1.9	3650	146	3.09	594.59
2	O ... O-H	2.85	1.88	3647	166	3.37	768.89
Бетулин и ацетон							
1	O-H ... O	2.87	1.9	3597	200	3.79	1041.92
2	O-H ... O	2.85	1.9	3604	210	3.91	1037.23
Бетулин и этанол							
1	O ... O-H	2.84	1.86	3577	262	4.47	916.36
2	O ... O-H	2.83	1.85	3589	250	4.35	913.85

В результате анализа образующихся водородными связями можно сказать, что наиболее сильное молекулярное взаимодействие возникает с этанолом. Это подтверждается экспери-

ментальными данными, которые показывают, что более сильными экстракционными свойствами по отношению к бетулину обладают растворы этанола и ацетона. Таким образом, можно сказать, что в процессе экстракции бетулина из природного сырья при помощи полярных растворителей определяющую роль играют межмолекулярное взаимодействие на основе водородного связывания.

Список литературы

1. Król S.K., Kiełbus M. Rivero-Müller A., Stepulak A., Comprehensive review on betulin as a potent anticancer agent // Biomed. Res. Int. 2015. <https://doi.org/10.1155/2015/584189>.
2. Bębenek E., Kadela-Tomanek M., Chrobak E., Wietrzyk J., Sadowska J., Boryczka S., New acetylenic derivatives of betulin and betulone, synthesis and cytotoxic activity, Med. Chem. Res. 26, 2017. <https://doi.org/10.1007/s00044-016-1713-9>.
3. Паршина А. Э., Маматмуродов Х. Б., Боголицын К. Г., Поломарчук Д. А., Попов Н. В. Сравнение экстракционной эффективности органических растворителей и бинарных систем для получения биологически активных комплексов арктических бурых водорослей // Химия растительного сырья, 2023. № 4. с. 165-178.
4. Левданский В.А., Королькова И.В., Левданский А.В., Иванченко, Н.М., Кузнецов, Б.Н. Влияние природы органического растворителя на экстракционное выделение бетулина из бересты коры березы // Журнал СФУ. Химия, 2012. Т5. с. 302-310
5. Eckerman Ch., Ekman R. Comparison of solvents for extraction and crystallization of betulinol from birch bark waste // Papperi ja Puu Pap. och Tra, 1985. № 3. p. 100-106.
6. Кон В. Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности // Успехи физических наук. 2002. Т.172, No 3. С. 336–348;
7. Попл Дж. А. Квантово-химические модели // Успехи физических наук. 2002. Т. 172, No 3. С. 349–356
8. Иогансен А. В. Инфракрасная спектроскопия и спектральное определение энергии водородной связи // Водородная связь / отв. ред. Н. Д. Соколов. М. : Наука, 1981. С. 112–155.

**ЭЛЕКТРОННАЯ ПЛОТНОСТЬ И УПРУГИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛА
[Co(NH₃)₅NO₂]ClNO₃: ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ КВАНТОВОЙ КРИСТАЛЛО-
ГРАФИИ**

Хайновский М.А., Терехова Е.О., Болдырева Е.В., Цирельсон В.Г.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва
ma.khainovskiy@gmail.com

Квантово-химическое моделирование макро- и микро-изменений в экстремальных условиях высокого давления или температуры получило большое распространение для кристаллических материалов. Оно позволяет предсказать, в том числе, различные механические свойства твердых тел, характеризующие отклик структуры на внешнее и внутреннее давление. Среди методов изучения химических связей и межмолекулярных взаимодействий в кристаллах, выделяют методы теории функционала плотности и прецизионного рентгеноструктурного анализа. Сочетание этих методов дает наиболее полную информацию о взаимосвязи структуры и свойств, и роли межмолекулярных взаимодействий в формировании пространственной структуры кристаллов и ее отклике на различные воздействия.

Особый интерес для изучения представляют соединения, кристаллы которых способны давать заметный механический отклик на протекание в них фотопревращений: обратимо деформироваться под действием света и восстанавливать форму после прекращения засветки. Данная работа посвящена изучению кристалла [Co(NH₃)₅NO₂]ClNO₃, изученного ранее экспериментально [1]. Микроскопическая природа механических свойств кристаллического [Co(NH₃)₅NO₂]ClNO₃ была охарактеризована с использованием подхода квантовой кристаллографии, основанного на методе DFT и оперирующего одноэлектронными пространственными дескрипторами. На «мягких» с точки зрения внутреннего давления нековалентных межмолекулярных контактах и водородных связях обнаружены каналы отрицательного квантового электронного давления, что позволило выявить податливое поведение этих контактов при внешнем сжатии. Кроме того, обнаружены локальные минимумы электронной плотности между анионами и лигандами комплексного катиона. Это позволило выявить в данном кристалле структурообразующую роль взаимодействий типа катион-анион.

Установлено, как атомные нековалентные взаимодействия в кристалле [Co(NH₃)₅NO₂]ClNO₃ связаны с упругими и фотомеханическими свойствами твердотельной изомеризации связей. В итоге, анализ электронной плотности позволил установить явную связь упругих свойств и микроскопического электронного континуума в кристалле [Co(NH₃)₅NO₂]ClNO₃.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, проект № 24-23-00106, <https://rscf.ru/project/24-23-00106>.

Список литературы

1. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1994, 98(5), 738-745, doi: /10.1002/bbpc.19940980514.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПТЕРИНА И НАНОКЛАСТЕРОВ ЗОЛОТА

Чеботаев П.П., Кононов А.И., Буглак А.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

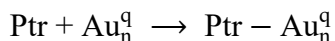
platon.jr@chebotaev.ru

Птерины являются биомаркерами различных патологических состояний, включая болезни сердечно-сосудистой системы [1], различные виды рака [2], а также COVID-19 [3]. В этой связи детекция птеринов в биологических жидкостях представляет значительный интерес для медицины.

Нанокластеры благородных металлов (НК) в последнее время привлекают внимание ученых из-за своих уникальных физико-химических свойств, делающих возможным использование НК в качестве сенсоров для детекции биомолекул [4]. В частности, представляет интерес исследование взаимодействий птерина с золотыми НК. Характеристиками золотых НК, выделяющими их среди НК других металлов, являются низкая токсичность и высокая химическая стабильность [5].

Комплексы благородных металлов с азотистыми основаниями, в отличие от птеринов, исследованы достаточно подробно. Одним из наиболее популярных теоретических методов исследования является теория функционала плотности (DFT). Оптимизация геометрии и расчет энергии Гиббса взаимодействия выполнены с использованием теории функционала плотности (DFT), в частности функционала PBE [6] с учетом дисперсионных взаимодействий по методу Гримме (D3) [7]. PBE-D3 метод показал удовлетворительные результаты для комплексов золота с азотистыми основаниями [8]. В ходе расчетов использован базисный набор def2-TZVP [9]. Модель сольватации РСМ выбрана для учета влияния воды [10]. Начальные геометрии были получены путем помещения нанокластеров вблизи активных центров птерина: N и O при помощи программы Chemcraft 1.8.

N и O являются электроотрицательными атомами. Они могут передавать электронную плотность золоту от своих электронных пар. Таким образом, реакция комплексообразования выглядит следующим образом:



Для оптимизации геометрии и расчета энергий был выбран программный пакет Orca 5.0.2 [11]. При дальнейшей оптимизации наиболее стабильных структур и расчете Гесса для каждой пары n и q использовался метод PBE-D3/def2-TZVP.

Энергия взаимодействия Eb рассчитывалась следующим образом:

$$E_b = E(\text{Ptr}) + E(\text{Aun}) - E(\text{Ptr} - \text{Aun})$$

В исследовании были рассмотрены как протонированная форма птерина Ptr0, так и депротонированная форма Ptr-1 (pKa = 8). В первую очередь, вызвали интерес физиологические значения pH (pH 7.0-7.3), поскольку при таком pH как правило проходит экспериментальное детектирование аналитов.

Кроме того, рассчитаны спектры поглощения и комбинационного рассеяния (КР) для наиболее энергетически выгодных комплексов. Электронные спектры получены с использованием нестационарной теории функционала плотности (TDDFT), а именно функционала M062X [12] с базисным набором def2-TZVP. M062X функционал хорошо себя зарекомендовал при расчете спектров аналогичных систем [13]. Спектры КР получены с использованием метода B3LYP-D3/def2-TZVP. B3LYP показал хорошие результаты в сравнении с другими функционалами, а также ab initio MP2 методом [14]. Модель учета влияния растворителя воды РСМ использовалась как при расчете спектров комбинационного рассеяния, так и при расчете спектров поглощения.

Сперва был проведен анализ возможных сайтов взаимодействия между птерином и одним атомом золота, вблизи активных центров Ptr. Далее для каждого комплекса Ptr – Au_n^q (n = 1-6, q = 0, +1, +2) рассчитывались наиболее энергетически выгодные геометрии.

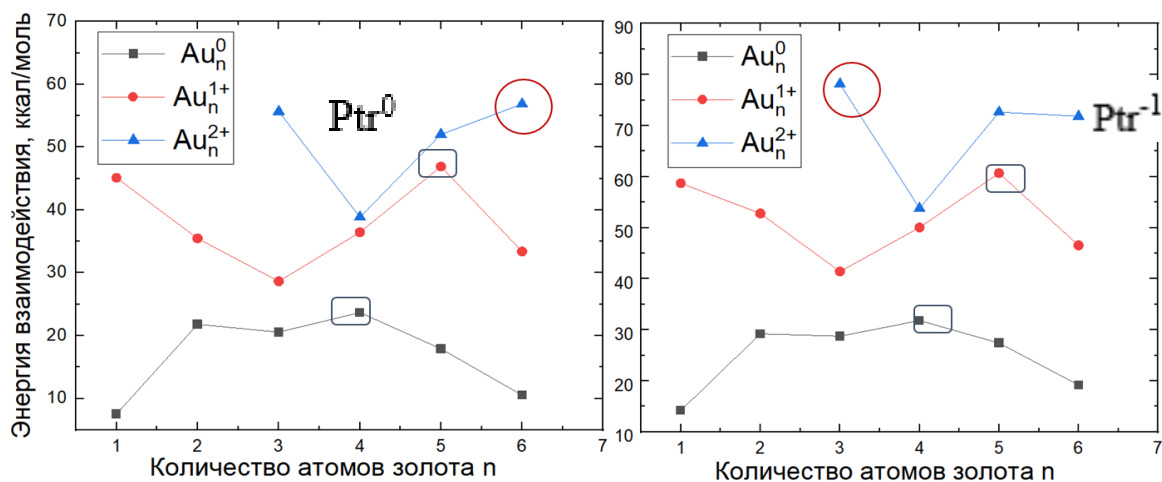


Рисунок 1. Энергии взаимодействия между птерином и золотыми НК.

Наиболее стабильный нейтральный комплекс наблюдается для кластера Au_4^0 , в случае катионов Au_5^{1+} является наиболее энергетически благоприятным. Среди дикатионов Au_6^{2+} является наиболее благоприятным кластером и наиболее вероятным Ptr^0 -связанным НК. Для нейтральных кластеров наиболее стабильный комплекс возникает между Au_4^0 и Ptr^{-1} . Для катионных Au_5^{1+} является наиболее благоприятным кластером, связанным с Ptr^{-1} . Наиболее выгодные связи у депротонированного птерина с нейтральным и катионным кластерами совпадают с нейтральным птерином, хоть и имеют различные геометрии. В отличие от нейтрального птерина, у депротонированного Au_3^{2+} является наиболее благоприятным кластером среди дикатионных, а также самым выгодным в целом.

Спектры поглощения изолированных кластеров, птерина и наиболее энергетически выгодных комплексов представлены на рисунке 2.

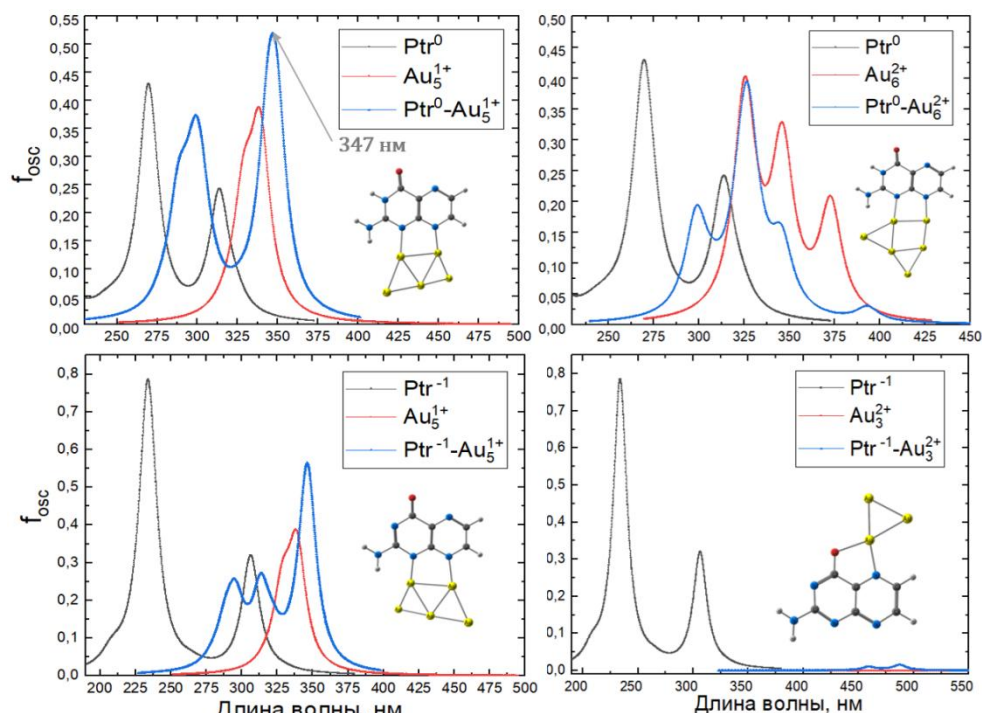


Рисунок 2. Спектры поглощения НК золота и птерина.

Нами рассчитаны первые 10 переходов для каждой системы, используя TDDFT, функционал M062X и базисный набор def2-TZVP. Представляется перспективным применения кластера Au_5^{1+} для люминесцентного и колориметрического детектирования Ptr0: комплекс $\text{Ptr}^0 - \text{Au}_5^{1+}$ имеет интенсивный длинноволновый максимум 347 нм ($f_{\text{osc}}=0,520$). Поскольку согласно правилу Каша, флуоресценция происходит как $S_1 \rightarrow S_0$ переход, его интенсивность также будет велика. А значит использование для люминесцентной детекции этого комплекса с золотом крайне многообещающе, поскольку комплекс будет обладать высокой интенсивностью люминесценции. Наиболее перспективно взаимодействие катионного кластера золота Au_5^{1+} с птерином при $\text{pH} < 8$.

В ходе работы были установлены спектры КР изолированного птерина и наиболее энергетически выгодных комплексов. Они представлены на рисунке 3.

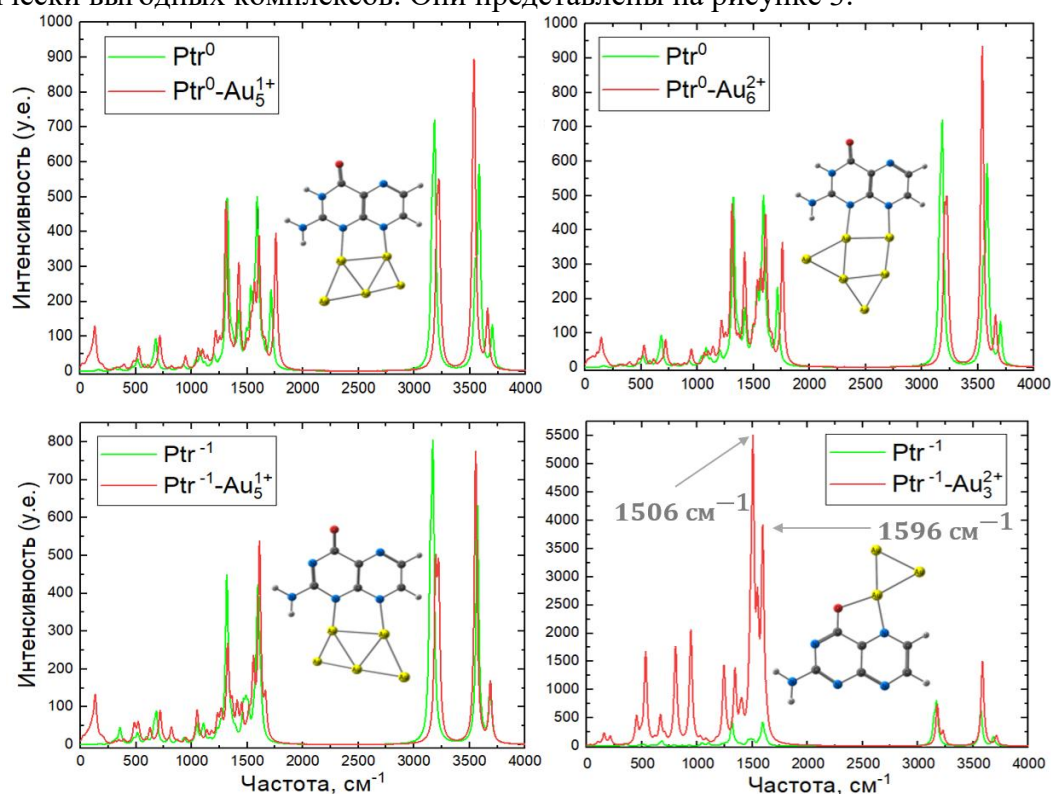


Рисунок 3. Спектры КР кластеров золота, птерина и их комплексов.

Доминирующий максимум соединения $\text{Ptr}^{-1} - \text{Au}_3^{2+}$ на 1506 cm^{-1} определяет колебание связи C2 с аминогруппой и «ножничные» колебания последней. Аналогичное колебание в изолированном Ptr^{-1} находится на 1465 cm^{-1} , а его интенсивность меньше в 45 раз. Второй по интенсивности максимум лежит на 1596 cm^{-1} , соответствует колебанию N8-C7 связи и «ножничным» колебаниям аминогруппы и имеет интенсивность превосходящую изолированный птерин в 9 раз без изменения частоты. Из анализа спектров КР определено, что наиболее стабильные комплексы могут хорошо определяться при использовании рамановской спектроскопии. Наиболее стабильный комплекс $\text{Ptr}^{-1} - \text{Au}_3^{2+}$ выглядит самым перспективным для экспериментальной детекции птерина. Так же можно сделать вывод о том, что обнаружение птерина лучше проводить при $\text{pH} > 8$, поскольку рамановские спектры депротонированного птерина претерпевают более значительные изменения (химическое усиление) при добавлении золота, чем нейтральный птерин.

Ввиду высокой необходимости обнаружения птерина способы его исследования имеют огромное значение как для фундаментальной, так и для практической областей науки. Теоретический анализ показал, что использование золотых нанокластеров является перспективным

методом обнаружения птериновых биомаркеров, и демонстрирует возможность их применения *in vitro*.

Работа поддержана грантом РФФИ 20-73-10029 (<https://rscf.ru/en/project/20-73-10029/#!>). Выражаем благодарность Ресурсному центру "Вычислительный центр СПбГУ" (<http://www.cc.spbu.ru>) за предоставление оборудования для проведения квантово-химических расчетов исследуемых структур.

Список литературы

1. Sasso, L.; Maietta, P.; Spagnuolo, R.; Chiariello, M. The Role of Neopterin in Cardiovascular Disease. *Monaldi Arch Chest Dis* 2016, 68, doi:10.4081/monaldi.2007.454.
2. Kośliński, P.; Daghir-Wojtkowiak, E.; Szatkowska-Wandas, P.; Markuszewski, M.; Markuszewski, M.J. The Metabolic Profiles of Pterin Compounds as Potential Biomarkers of Bladder Cancer—Integration of Analytical-Based Approach with Biostatistical Methodology. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 2016, 127, 256–262, doi:10.1016/j.jpba.2016.02.038.
3. Hailemichael, W.; Kiros, M.; Akelew, Y.; Getu, S.; Andualem, H. Neopterin: A Promising Candidate Biomarker for Severe COVID-19. *JIR* 2021, Volume 14, 245–251, doi:10.2147/JIR.S290264.
4. Bai, Y.; Shu, T.; Su, L.; Zhang, X. Fluorescent Gold Nanoclusters for Biosensor and Bioimaging Application. *Crystals* 2020, 10, 357, doi:10.3390/cryst10050357.
5. González-Rosell, A.; Cerretani, C.; Mastracco, P.; Vosch, T.; Copp, S.M. Structure and Luminescence of DNA-Templated Silver Clusters. *Nanoscale Adv.* 2021, 3, 1230–1260, doi:10.1039/D0NA01005G.
6. Perdew, J.P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* 1996, 77, 3865–3868, doi:10.1103/PhysRevLett.77.3865.
7. Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A Consistent and Accurate *Ab Initio* Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H–Pu. *The Journal of Chemical Physics* 2010, 132, 154104, doi:10.1063/1.3382344.
8. Espinosa Leal, L.A.; Lopez-Acevedo, O. On the Interaction between Gold and Silver Metal Atoms and DNA/RNA Nucleobases – a Comprehensive Computational Study of Ground State Properties. *Nanotechnology Reviews* 2015, 4, 173–191, doi:10.1515/ntrev-2012-0047.
9. Weigend, F.; Ahlrichs, R. Balanced Basis Sets of Split Valence, Triple Zeta Valence and Quadruple Zeta Valence Quality for H to Rn: Design and Assessment of Accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005, 7, 3297, doi:10.1039/b508541a.
10. Barone, V.; Cossi, M. Quantum Calculation of Molecular Energies and Energy Gradients in Solution by a Conductor Solvent Model. *J. Phys. Chem. A* 1998, 102, 1995–2001, doi:10.1021/jp9716997.
11. Neese, F.; Wennmohs, F.; Becker, U.; Riplinger, C. The ORCA Quantum Chemistry Program Package. *The Journal of Chemical Physics* 2020, 152, 224108, doi:10.1063/5.0004608.
12. Zhao, Y.; Truhlar, D.G. The M06 Suite of Density Functionals for Main Group Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, Noncovalent Interactions, Excited States, and Transition Elements: Two New Functionals and Systematic Testing of Four M06-Class Functionals and 12 Other Functionals. *Theor Chem Account* 2008, 120, 215–241, doi:10.1007/s00214-007-0310-x.
13. Maksimov, D.A.; Pomogaev, V.A.; Kononov, A.I. Excitation Spectra of Ag₃–DNA Bases Complexes: A Benchmark Study. *Chemical Physics Letters* 2017, 673, 11–18, doi:10.1016/j.cplett.2017.01.074.
14. Birke, R.L.; Lombardi, J.R. TDDFT Study of Charge-Transfer Raman Spectra of 4-Mercaptopyridine on Various ZnSe Nanoclusters as a Model for the SERS of 4-Mpy on Semiconductors. *J. Phys. Chem. C* 2018, 122, 4908–4927, doi:10.1021/acs.jpcc.7b12392.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КОМПЛЕКСОНОВ НА ОСНОВЕ АМИНОПОЛИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Черепанова М.В., Лисицкий Т.М., Веселов И.Н., Никольский В.М.

Тверской государственный университет, Тверь

MargoCherep13@yandex.ru

Объектом изучения в данной работе являлись аминополикарбонные кислоты, в частности метил- и диметил- производные иминодиуксусной и нитрилотириуксусной кислот (рис. 1). Такие соединения образуют стабильные хелатные комплексы с катионами металлов, при этом являясь биоразлагаемыми, что выгодно отличает их от классической ЭДТА [1].

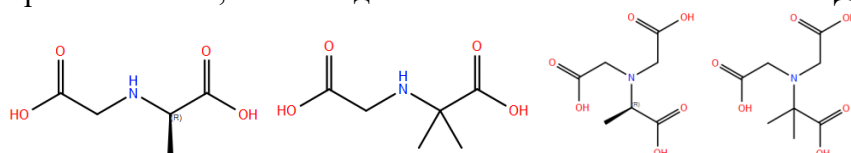


Рисунок 1. Производные иминодиуксусной и нитрилотириуксусной кислот

Квантово-химические расчеты комплексонов осуществляли методом теории функционала плотности с использованием функционала B3LYP-D3 в базисе 6-13G.

Ранее было показано, что комплексоны в растворе существуют в форме цвиттер-ионов [2–3]. При рассмотрении распределения зарядов на исходных, недиссоциировавших молекулах изучаемых в работе комплексонов, для метил-замещенных установлено, что наибольший частичный заряд находится на атоме водорода той карбоксильной группы, рядом с которой расположены метильные заместители (+0.45, в то время как на остальных карбоксильных группах он не превышает +0.40). Как следствие, у данной карбоксильной группы связь О–Н наиболее поляризована и протон более подвижен по сравнению с другими, что приводит к тому, что именно эта группа является донором протона при образовании цвиттер-иона. Для диметил-производных – ситуация обратная: наибольший частичный заряд находится у протона карбоксильной группы, расположенной вдали от метильных заместителей.

Фактически это подтверждается и расчетом рКа для каждой карбоксильной группы. Так рассчитанное значение рКа для метил-производного иминодиуксусной кислоты карбоксильной группы вблизи метильного заместителя равно 2.22, в то время как для другой – 2.39. При этом, для диметил-замещенного рКа равны соответственно 2.57 и 2.34. Для метил- и диметил-производных нитрилотириуксусной кислоты соответственно 2.41 и 2.68 в первом случае, а также 2.72 и 2.46 во втором случае (причем карбоксильные группы вдали от метильной группы равноценны и имеют одинаковый рКа).

Так же были рассчитаны молекулярные орбитали комплексонов в форме цвиттер-иона. Для всех комплексонов высшая занятая молекулярная орбиталь (НОМО) расположена в области азота и сопряженной карбоксильной группы, в то время как низшая вакантная молекулярная орбиталь (ЛУМО) расположена в области оставшихся карбоксильных групп.

Список литературы

1. Loginova E. S., Nikol'skii V. M., Tolkacheva L. N., Lukryanova N. I. Synthesis and some properties of complexones, succinic acid derivatives // Russian Chemical Bulletin, 2016, Vol. 65, No. 9, P. 2206-2210, DOI: 10.1007/S11172-016-1569-7
2. Biberina E.S., Nikol'skii V.M., Feofanova M.A. Specific properties of 3d-metal complexes with optical isomers of complexones derived from dicarboxylic amino acids // Russian Chemical Bulletin, 2020, V. 69, No 10, P. 1916-1922, DOI: 10.1007/s11172-020-2978-1
3. Gridchin S.N., Nikol'skii V.M. Protolytic Equilibria Of L-Alanyl-L-Histidine In Aqueous Solutions // Russian Journal of Physical Chemistry A, 2023, V. 97. No. 8. P. 1119-1127, DOI: 10.1134/s0036024423080071

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЫ
ГИДРАЗОНА ПИРИДОКСАЛЬ-5-ФОСФАТА И 2,4-ДИНИТРОФЕНИЛГИДРАЗИНА В
РАМКАХ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ**

Чикалов И.С., Пименов О.А., Завалишин М.Н.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново
vanya.chikalov.03@mail.ru

Гидразоны обладают широким спектром биологических и фармакологических свойств, включая антимикробную, противовоспалительную и противоопухолевую активности. Поскольку физико-химические свойства веществ и, в частности, их потенциальная фармакологическая активность определяется молекулярной структурой, то одной из основных целей комплексного исследования любого химического соединения является определение пространственного строения молекулы. Целью данной работы является изучение геометрического строения молекулы гидразона пиридоксаль-5-фосфата и 2,4-динитрофенилгидразина ($C_{14}H_{14}N_5O_9P$), представленного на рисунке 1, в диметилсульфоксиде (ДМСО). В литературных данных отсутствует информация об исследуемом соединении, так как оно синтезировано впервые.

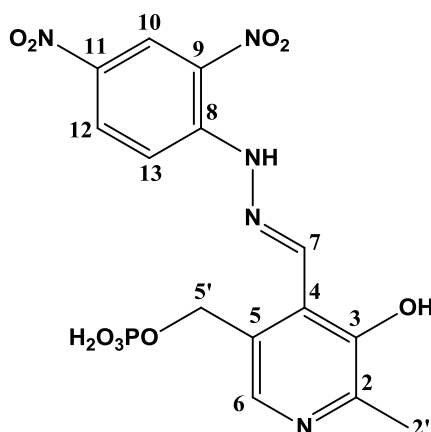


Рисунок 1. Структурная формула гидразона пиридоксаль-5-фосфата и 2,4-динитрофенилгидразина с нумерацией протонов.

Расчёты полных энергий, равновесных геометрических параметров и частот гармонических колебаний выполнены в рамках теории функционала плотности (гибридный функционал B3LYP). При проведении расчетов были использованы корреляционно-согласованные базисные наборы, дополненные диффузными функциями (aug-cc-pVTZ). Учет растворителя выполнен в рамках модели поляризуемого континуума (PCM). Все расчеты выполнены в программе Gaussian.

Рассмотрено шесть возможных конфигураций молекулы $C_{14}H_{14}N_5O_9P$ симметрии C_1 . Модели молекул и их относительные энергии ΔE представлены на рисунке 2. Все рассмотренные конфигурации соответствуют минимумам на поверхности потенциальной энергии (все частоты колебаний действительные) и являются конформерами. Результаты расчётов свидетельствуют о том, что модель 3 является глобальным минимумом среди рассмотренных конфигураций, а модели 2 и 4 незначительно отличаются от неё по энергии (в пределах 0.5 кДж/моль). Отметим, что модели 2, 3 и 4 отличаются друг от друга лишь положением – $OP(O_3)H_2$ группы относительно плоскости молекулы, при этом пренебрежимо малое значение ΔE говорит о лабильности фосфатной группы молекулы в ДМСО.

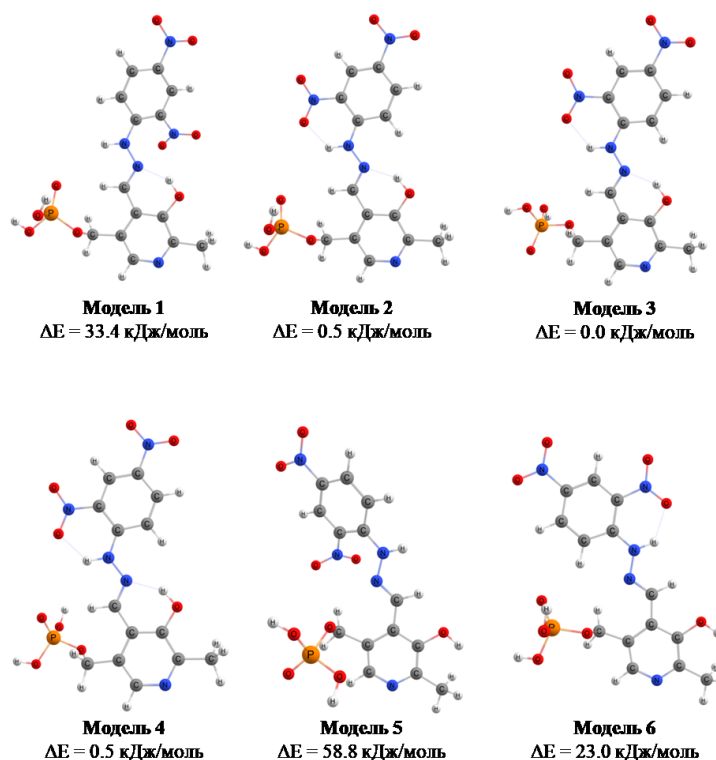


Рисунок 2. Наиболее вероятные геометрические конфигурации молекулы $C_{14}H_{14}N_5O_9P$.

На втором этапе работы рассчитаны константы экранирования протонов (метод GIAO) для рассматриваемых моделей. В качестве стандартов для расчёта теоретических химических сдвигов ($\delta_{теор}$) использовались бензол и метанол [1]. Расчет величин $\delta_{теор}$ проводился по формуле:

$$\delta_{теор} = \sigma_{станд} - \sigma_{теор} + \delta_{станд}$$

где $\sigma_{станд}$ – значение константы экранирования стандартного вещества; $\sigma_{теор}$ – значение рассчитанной константы экранирования протона в молекуле; $\delta_{станд}$ – экспериментальные химические сдвиги протонов стандартных веществ.

Результаты расчетов величин δ_i представлены в Таблице 1. Критерием отбора модели, согласующейся с экспериментальным 1H ЯМР спектром, являлась среднеквадратичная ошибка $\Delta\delta$, которая рассчитывается как среднее значение абсолютной разницы между теоретическим и экспериментальным сдвигами для соответствующих протонов.

Таблица 1. Величины экспериментальных $\delta_{эксп}$ и теоретических δ_i (i – номер модели) химических сдвигов протонов для молекулы $C_{14}H_{14}N_5O_9P$. Нумерация протонов представлена на рисунке 1.

Протон	$\delta_{эксп}$	δ_1	δ_2	δ_3	δ_4	δ_5	δ_6
H ₇	9.14	8.917	8.811	8.586	8.761	8.319	8.860
H ₁₀	8.87	8.817	9.461	9.465	9.466	8.586	9.429
H ₁₂	8.43	8.319	8.471	8.479	8.474	8.253	8.398
H ₆	8.1	7.882	7.909	7.898	7.913	7.823	7.988
H ₁₃	7.81	6.870	7.505	7.518	7.511	6.813	8.464
H _{5'}	5.15	4.885	4.933	4.907	4.935	4.949	5.214
H _{2'}	2.46	2.087	2.179	2.177	2.178	2.110	2.159
$\Delta\delta$	—	0.312	0.279	0.317	0.286	0.444	0.286

ХI Всероссийская молодежная школа-конференция «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул»

Таким образом, наилучшим образом согласуются с экспериментом рассчитанные химические сдвиги для модели **2**, для которой величина $\Delta\delta$ составила 0.279. Именно эту модель рекомендуется использовать при описании химических свойств молекулы гидразона пиридоксаль-5-фосфата и 2,4-динитрофенилгидразина в ДМСО.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FZZW-2023-0008)

Список литературы

1. Chem. Rev. 2012. 112. 1839. doi: 10.1021/cr200106v.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ

Чудакова О.Г.¹, Шипикина Н.В.², Чудакова К.Е.³

¹ Акционерное общество «Казанский Завод Синтетического Каучука», Казань

² Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань

³ Муниципальное бюджетное образовательное учреждение «Лицей №177», Казань

oksinijska@mail.ru

На сегодняшний день силиконовые материалы пользуются большой популярностью благодаря своей доступности, достаточно высокой эффективности и возможности формования, а также своими физико-механическим характеристикам [1]. Силиконовые материалы получают вулканизацией высокомолекулярных кремнийорганических соединений – полиорганосилоксанов. Вследствие своей особой химической структуры силиконовый материал обладает рядом свойств, позволивших ему занять свою нишу в промышленности. Полиорганосилоксаны имеют высокую стойкость к термической и термоокислительной деструкции [2], морозостойкость и высокие диэлектрические показатели, которые сохраняются во влажной среде и при температурах выше нормальных условий. Связи кремния заняты в первую очередь радикалами, что и объясняет сходство с обычными сортами резины. Наше внимание привлекла полимерная цепь содержащая небольшой процент алкиленовых групп, в первую очередь – винильных, что повышает реакционную способность при перекисном образовании сетчатых структур [3].

В России не достаточно высоко производство силиконов в первичной форме, что приводит к 80% импорту данной продукции, хотя 60% потребностей в кремнийорганической эмульсии покрываются отечественным производством. Существует значительный потенциал для развития рынка силиконов, однако он ограничен нехваткой доступного сырья. С 2010 года реализуется проект по созданию полного цикла производства кремнийорганической продукции с поддержкой государства и АО «КЗСК». В настоящее время АО «КЗСК» помимо производства занимается разработкой силиконовых резиновых смесей в России, предлагая материалы с температурным диапазоном от -55°C до +250°C, высокими диэлектрическими свойствами и гидрофобностью, которые находят применение в авиастроении, вагоностроении, судостроении, космической технике, электронике, медицине и пищевой промышленности.

В работе рассмотрен вариант разработки силиконовой смеси с соотношением 2:1 метильных групп к виниловым соответственно, на мономере. Нами были рассчитаны длины и дипольные моменты связей (таблица 1) [4-5]. Зная дипольные моменты связей можно лучше подобрать наполнители полярные и неполярные соответственно.

Таблица 1. Характеристики энергий молекулы.

Название энергии	Показатель энергии
Total Energy	-63029.0018582 kcal/mol
Total Energy	-100.443095567 a.u.
Binding Energy	-3033.0430382 kcal/mol
Isolated Atomic Energy	-59995.9588200 kcal/mol
Electronic Energy	-298904.5883080 kcal/mol
Core-Core Interaction	235875.5864498 kcal/mol
Heat of Formation	-231.3670382 kcal/mol
Gradient	0.0990167 kcal/mol/Ang

Также был произведен расчет ВЗМО и НВМО предварительно сделав геометрическую оптимизацию мономера (рисунок 1), по результатам, которых проявился донорный центр молекулы, а с другой ее части акцепторный.

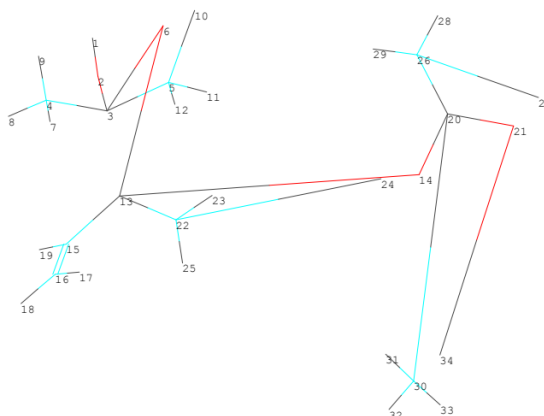


Рисунок 1. Схема нумерации атомов при расчете связей, дипольных моментов, МО, АО.

По расчетам хорошая по энергии разрыхляющая молекулярная орбиталь (таблица 2) позволит использовать небольшие количества вулканизующих агентов [6].

Таблица 2. Характеристики Распределение потенциала электрон вольт на 76 орбиталях (ATOMIC ORBITAL ELECTRON POPULATIONS).

АО	2 S O 1.796990	2 Px O 1.401076	2 Py O 1.803631	2 Pz O 1.613150	3 S Si 0.983304
АО	3 Px Si 0.663197	3 Py Si 0.612179	3 Pz Si 0.530776	4 S C 1.265989	4 Px C 1.035500
АО	4 Py C 1.038511	4 Pz C 0.987215	5 S C 1.2276293	5 Px C 0.833742	5 Py C 1.065933
АО	5 Pz C 1.004527	6 S O 1.818116	6 Px O 1.363937	6 Py O 1.383586	6 Pz O 1.753639
АО	13 S Si 1.057165	13 Px Si 0.861882	13 Py Si 0.731220	13 Pz Si 0.897854	14 S O 1.780778
АО	14 Px O 1.661676	14 Py O 1.215947	14 Pz O 1.930650	15 S H 1.259653	15 Px C 1.041663
АО	15 Py C 1.077724	15 Pz C 0.956662	16 S C 1.230669	16 Px C 0.949592	16 Py C 0.922593
АО	16 Pz C 0.918776	20 S Si 0.888755	20 Px Si 0.559987	20 Py Si 0.515478	20 Pz Si 0.591950
АО	21 S O 1.781041	21 Px O 1.673980	21 Py O 202500	21 Pz O 1.931361	22 S C 1.287944
АО	22 Px C 1.032340	22 Py C 0.972147	22 Pz C 1.096014	26 S C 1.245725	26 Px C 1.017770
АО	26 Py C 0.983632	26 Pz C 1.531004	30 S C 1.223117	30 Px C 0.911648	30 Py C 0.901606
АО	30 Pz C 0.903104	8 S H 0.992640	9 S H 0.985738	17 S H 0.971533	18 S H 0.964724
АО	19 S H 0.955576	10 S H 0.824102	11 S H 1.015624	12 S H 1.022777	23 SH 0.979854
АО	24 S H 0.784903	25 S H 0.970810	1 S H 0.794026	27 S H 0.785483	28 S H 0.957083

XI Всероссийская молодежная школа-конференция «Квантово-химические расчеты:
структура и реакционная способность органических и неорганических молекул»

АО	29 S H 0.958210	7 S H 0.997406	31 S H 1.017319	32 S H 1.020439	33 SH 1.018813
АО	34 S H 1.013954				

Список литературы

1. Корнев Ю.В., Семенов Н.А., Семенов П.Е., Валиев Х.Х. Механика композиционных материалов и конструкций. 2017, Т. 23, № 4, С. 511-520.
2. Желовицкая А.В., Дресвянников А.Ф., Чудакова О.Г. Вестник Технологического университета. 2015, Т. 18, № 20, С. 73-79.
3. Платонова М.С., Гоголь Э.В. В сборнике: Химия и инженерная экология - XXIII. Сборник трудов международной научной конференции (школа молодых ученых), посвященной сотрудничеству с союзными государствами. Казань. 2023, С. 133-136.
4. Рахматуллин Э.Э., Чудакова О.Г. В сборнике: XXII Туполевские чтения (школа молодых ученых). Международная молодёжная научная конференции, сборник докладов. Министерство образования и науки Российской Федерации Российский фонд фундаментальных исследований Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева-КАИ (КНИТУ-КАИ). 2015, С. 260-264.
5. Желовицкая А.В., Ильин Е.Н. В сборнике: Химия и инженерная экология - XXII. Сборник трудов международной научной конференции (школа молодых ученых), посвященной 90-летию кафедры общей химии и экологии Казанского национального исследовательского технического университета им. А.Н. Туполева - КАИ. Казань. 2022, С. 63-66.
6. Корнев Ю.В., Буканов А.М., Юмашев О.Б., Жогин В.А., Гамлицкий Ю.А. Вестник МИТХТ им. М.В. Ломоносова. 2009, Т. 4, № 2, С. 19-23.

МОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ 5,6-БИС(4-ИОДФЕНИЛ)ПИРАЗИН-2,3-ДИКАРБОНИТРИЛА

Е.В. Шагалов¹, А.Е. Погонин¹, А.Н. Киселев^{1,2}, В.Е. Майзлиш¹

¹ Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново

² Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,
shagalov.1997@mail.ru

Фталонитрилы интересны как прекурсоры для получения замещенных фталоцианинов, являющихся перспективными для создания материалов, применяемых в электрооптических модуляторах и в качестве регистрирующих сред для устройств записи и хранения информации. В настоящей работе исследовано строение 5,6-бис(4-иодфенил)пирозин-2,3-дикарбонитрила (далее – 1, Рисунок 1), являющийся прекурсором для получения более сложных фталонитрилов и в последующем – развитых фталоцианиновых систем.

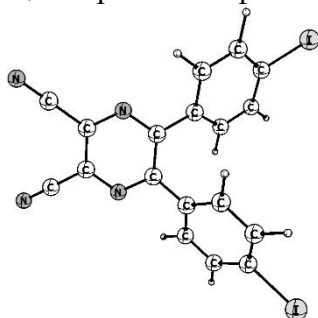


Рисунок 1. Строение молекулы 1.

DFT расчеты проведены с использованием функционала B3LYP и набора базисных функций def2-TZVP. С целью моделирования электронных спектров поглощения проведены расчеты по методу нестационарной теории функционала плотности TDDFT с использованием функционала CAM-B3LYP. Соединение 1 имеет молекулярное строение симметрии C_{2v} . Проведено описание колебаний соединения 1 на основе анализа распределения потенциальной энергии форм нормальных колебаний по естественным колебательным координатам. Смоделированные на основе результатов квантово-химических расчетов ИК-спектры 1 находятся в удовлетворительном согласии с соответствующими экспериментально зарегистрированными спектрами (Рисунок 2). Проведен анализ изменения структуры рассматриваемого фталонитрила при замене атома иода на бензотиазольный фрагмент [1], а также на атомы фтора, хлора, брома.

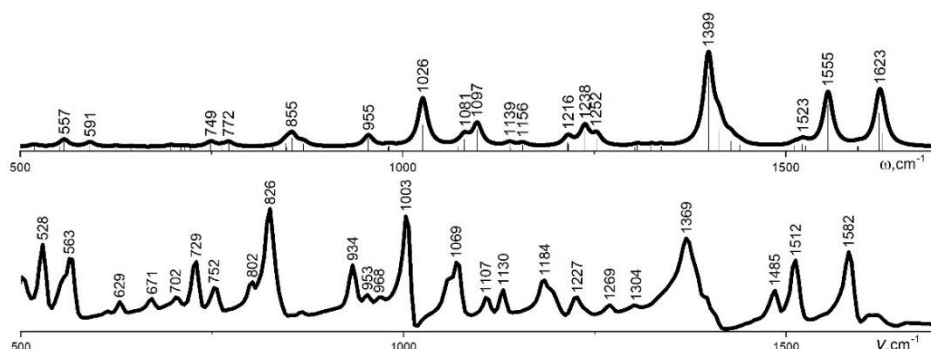


Рисунок 2. ИК-спектры соединения 1: сверху – теоретический, снизу – экспериментальный.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 20-13-00359.

Список литературы

1. ChemChemTech. 2023, 66, 8, 22–32, doi: 10.6060/ivkkt.20236608.6809

СТРУКТУРА И КОНФОРМАЦИОННЫЕ ОСОБЕННОСТИ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ТРИФЛИЛЬНЫЕ ГРУППЫ, СВЯЗАННЫЕ С ЭНДОЦИКЛИЧЕСКИМИ АТОМАМИ АЗОТА

Ерошин А.В., Шлыков С.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново
Alexey.Yeroshin@yandex.ru

Фторорганические соединения нашли широкое применение в промышленности, медицине, сельском хозяйстве. Вещества, содержащие трифторметилсульфонамидные (трифламидные) группы, используются, например, в качестве катализаторов, растворителей и электролитов в химических источниках тока, медицине [1-3].

Данная работа посвящена структуре и конформационным свойствам некоторых производных трифторметансульфонамида (трифламида, $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{CF}_3$). В качестве объектов были выбраны соединения 1-4 (рис. 1), в которых трифлильные группы (SO_2CF_3) связаны с эндоциклическим атомом азота, и рассмотрено их влияния на структуру циклов и конформационный состав.

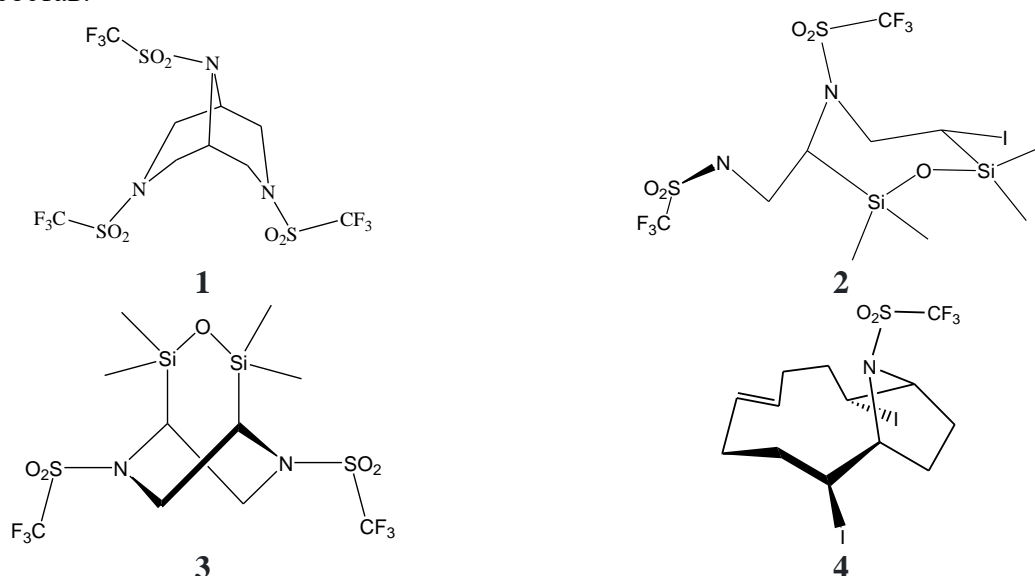


Рисунок 1. Структура изучаемых объектов

Исследование было проведено с использованием квантово-химических расчетов (M06-2X/сс-pVTZ) и газовой электронографии (ГЭ). Соединения 1-3 были изучены в наших недавних работах [4, 5]. Было показано, что добавление диффузных функций на электроотрицательные атомы (F, S, N, O) приводит к близким результатам в геометрии, а отличия наблюдаются в соотношении вкладов конформеров.

Было обнаружено, что в кристаллической фазе каждого из соединений присутствует лишь по одному конформеру [6-8]. Однако при переходе в газ наблюдается конформационное многообразие. Методом ГЭ было показано наличие в паре пяти конформеров соединения 1, отличающихся как ориентацией трифлильных групп, так и формой шестичленных пиперазиновых циклов. Обычно, такие циклы существуют в форме кресла, но введение трифлильной группы привело к существованию пиперазинового фрагмента в форме «ванна» в одном из конформеров молекулы 1.

Для вещества 2 в газовой фазе было обнаружено три конформера в близких количествах, различающиеся формой семичленного цикла или ориентацией трифлильной группы.

В то же время, в газовой фазе 3 и 4 конформационное разнообразие проявляется в меньшей степени. Экспериментально установлено, что в случае соединения 3 вклад основного конформера составляет около 97%.

Соединение 4 существует в твердой фазе в виде одной формы, в которой четыре атома углерода пятичленного цикла (рис. 1) лежат в одной плоскости. Квантово-химические расчеты предсказывают существование двух конформеров, отличающихся искажением пирролидинового цикла, однако барьер конформационного перехода между ними составляет около 1.5 ккал/моль. Конформеры, в которых трифлильная группа ориентирована от пятичленного кольца, являются невыгодными, поскольку лежат выше по энергии на 4 ккал/моль, и отсутствуют в газовой фазе при комнатной температуре. Барьеры вращения трифлильной группы во всех молекулах 1-4 составляют ~11 ккал/моль.

Следует отметить, что при переходе от кристаллической фазы к газовой наблюдается удлинение всех связей в трифлильных группах (Таблица 1). В то же время, определенные методом газовой электронографии межъядерные расстояния S-N, S=O, S-C, C-F в разных молекулах 1-4 близки друг к другу в соединениях за исключением S-C и C-F в случае 4. Вероятно, увеличение этого расстояния и погрешности к нему связано с наличием длинной и достаточно гибкой углеродной цепочки.

Таблица 1. Длины связей в трифлильных группах согласно квантово-химическим расчетам и экспериментальным данным для кристалла и газовой фазы.

Соединение ^а	Метод ^б	r, Å ^в			
		S-N	S=O	S-C	C-F
1	РСА	1.586	1.417	1.829	1.312
	КХ	1.626	1.434	1.847	1.324
	ГЭ	1.623(5)	1.425(3)	1.846(5)	1.325(3)
2	РСА	1.597	1.425	1.836	1.320
	КХ	1.620	1.438	1.858	1.325
	ГЭ	1.621(3)	1.438(3)	1.860(4)	1.331(3)
3	РСА	1.593	1.390	1.859	1.265
	КХ	1.615	1.436	1.855	1.325
	ГЭ	1.612(4)	1.436(3)	1.864(6)	1.326(3)
4	РСА	1.610	1.414	1.841	1.305
	КХ	1.628	1.437	1.859	1.325
	ГЭ	1.614(9)	1.442(3)	1.877(10)	1.338(3)

^а Параметры для конформера с наибольшим вкладом в равновесный состав

^б КХ – расчеты M06-2X/сс-рVTZ; РСА данные взяты из работ [6-8]

^в В тех случаях, когда существует несколько одинаковых термов (например, S=O), приведено усредненное значение

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 20-13-00359). ЭГ/МС эксперимент проводился на УНУ «ЭГ/МС» (рег. номер 501980) ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (<https://www.isuct.ru/departments/ckp/structure/ged-ms>).

Список литературы

1. Molecules 2022, 27(16), 5201; doi: 10.3390/molecules27165201
2. Org. Lett. 2005, 7, 8, 1637–1639; doi:10.1021/ol0503337
3. Journal of Power Sources 2005, 146(1–2), 766–769; doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.03.082
4. Molecules 2023, 28(9), 3933; doi: 10.3390/molecules28093933
5. Journal of Physical Organic Chemistry 2024, e4613; doi: 10.1002/poc.4613
6. RSC advances, 2017, 7(62), 38951–38955; doi: 10.1039/C7RA05831D
7. Journal of Organometallic Chemistry 2021, 951, 122010; doi: 10.1016/j.jorganchem.2021.122010
8. ChemistrySelect, 2022, 7(29), e202202231; doi: 10.1002/slct.202202231

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНА С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

Шубина А.А., Сирик А.В., Орлова Т.Н.

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, Ярославль
annashubina100@gmail.ru

Координационные соединения редкоземельных элементов широко известны в качестве люминесцентных, магнитных материалов, катализаторов [1-2]. Комплексы лантана находят применение и в медицине [3]. Лантан не входит в число биогенных элементов, но в качестве комплексообразователя способен влиять на многие биологические процессы (например, обладать ранозаживляющим действием) [4].

Ранее нами были синтезированы комплексы лантана со следующими лигандами: 8-гидроксихинолином (а), 5,7-дихлоро-8-гидроксихинолином (b), 5,7-дибром-8-гидроксихинолином (с), 5,7-динитро-8-гидроксихинолином (d), ацетамидом (е), щавелевой кислотой (f), никотиновой кислотой (g), уротропином и метаванадиевой кислотой (h), спирокарбоном (4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5,5]ундекан-2,8-дионом) (i), с никотиновой кислотой и гексаизотиоцианохромат-анионом (j), пиридином (k), хинолином (l), карбамидом (m) и салициловой кислотой (n).

Были измерены ИК спектры (прибор “Spectrum 65” с Фурье-преобразованием) каждого из полученных соединений (рисунки 1-2). Методом насыщаемости при помощи спектрофотометра ПЭ-5400УФ («ЭКРОСХИМ») были найдены значения растворимости и рассчитаны константы устойчивости. В предыдущем исследовании [5] был произведён расчёт свободной энергии Гиббса и оптимизация геометрии в программе МОРАС (версия 22.1.1) полуэмпирическим методом РМ7, в газовой фазе. Мы получили значения, коррелирующие с константами устойчивости, для четырех синтезированных нами соединений (g, h, i, j).

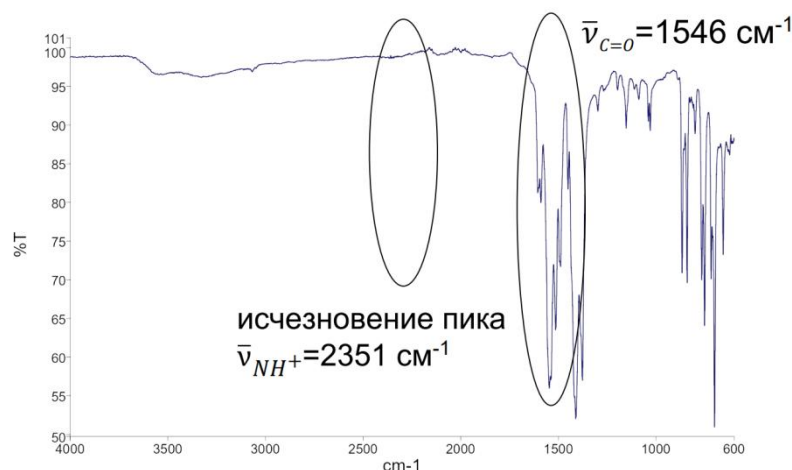


Рисунок 1. ИК спектр комплекса g

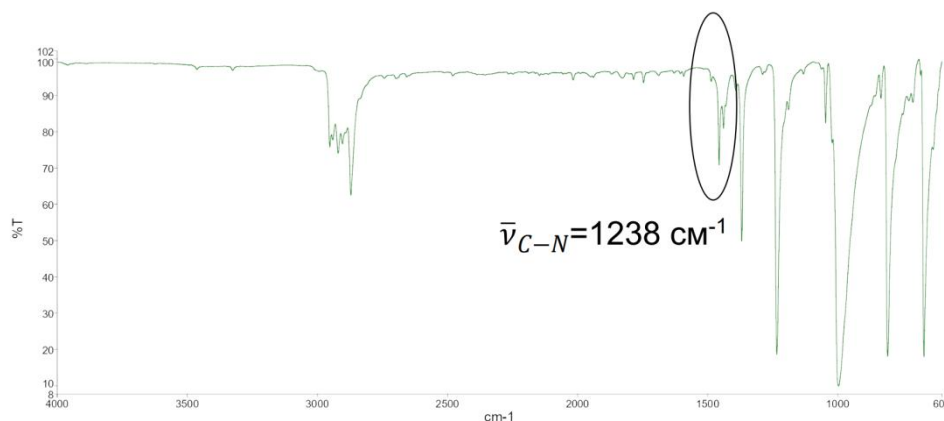


Рисунок 2. ИК спектр комплекса h

В настоящей работе представлены квантово-химические расчеты термодинамических параметров и колебательных спектров для 15 синтезированных структур (a-n), произведенные в программе ORCA, версия 5.0.2 [6], методом DFT B3LYP с использованием базисного набора 6-31G. Учтено влияние конденсированной фазы как в рамках неспецифической сольватации (континуальная сольватационная модель SMD), так и путем локализации молекул растворителя, в котором проводился синтез, в окрестностях целевого объекта в явном виде. Моделирование структур, а также визуализация результатов расчета осуществлялась в программе Chemcraft. На рисунках 3-5 приведены примеры оптимизированных структур некоторых из соединений.

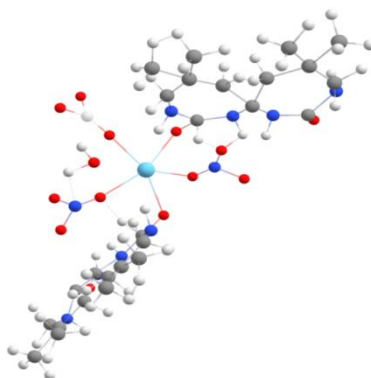


Рисунок 3. Оптимизированная модель комплекса La (III) со спирокарбоном (4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5,5]ундекан-2,8-дионом).

Длины связи (La-лиганд): $l(\text{La-O})=2.44445 \text{ \AA}/2.54997 \text{ \AA}/2.55001 \text{ \AA}$

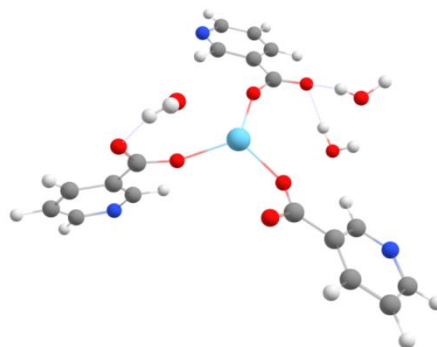


Рисунок 4. Оптимизированная модель комплекса La (III) с никотиновой кислотой (витамином PP)

Длины связи (La-лиганд): $l(\text{La-O})=2.10856 \text{ \AA} / 2.16722 \text{ \AA} / 2.18786 \text{ \AA}$

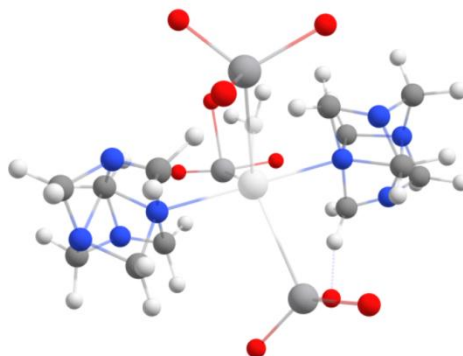


Рисунок 5. Оптимизированная модель комплекса La (III) с уротропином и метаванадиевой кислотой

Длины связи (La-лиганд): $l(\text{La-V})=3.13339 \text{ \AA}$, $l(\text{La-O})=3.16000 \text{ \AA} / 2.55003 \text{ \AA}$
 $(\text{La-N})=2.5200 \text{ \AA}$

Таблица 1. Рассчитанная свободная энергия Гиббса (298 К) соединений и значения констант устойчивости

Комплекс La(III) с лигандом	ΔG_{298}^o , кДж/моль (DFT B3LYP/6-31G)	β
8-гидроксихинолин	-22,3752	9,28
5,7-дихлор8-гидроксиксхинолин	-15,5526	6,28
5,7-дибром-8-гидроксихинолин	-15,9986	6,42
5,7-динитро8-гидроксиоксхинолин	-10,6058	4,28
уротропин и метаванадиевая кислота	-24,7821	10,00
спирокарбон	-11,8636	4,79
никотиновая кислота	-16,2734	6,57
никотиновая кислота и гексаизотиоцианохромат-(III)-анион	-47,2650	19,02

Таблица 2. Характеристические колебательные частоты, подтверждающие комплексообразование La (III) с лигандом – измеренные и рассчитанные (DFT B3LYP/6-31G).

Комплекс La(III) с лигандом	Колебание	$\bar{\nu}_{измер}$, см-1	$\bar{\nu}_{рассчит}$, см-1 (ORCA v.5.0.2)
8-гидроксихиолин	C-O	879	854
5,7-дихлоро-8-гидроксихиолин	O-H	1301	1318
5,7-дибром-8-гидроксихиолин	C=N	1541	1521
5,7-динитро-8-гидроксихиолин	O-H	1325	1323
ацетамид	NH ₂ +CO	1540	1544
щавелевая кислота	C-O	1609	1629
никотиновая кислота	C=O	1546	1542
уротропин и метаванадиевая кислота	C-N	1234	1238
	V=O	1379	1382
спирокарбон	C=O	1636	1633
никотиновая кислота и гексаизотиоцианохромат-(III)-анион	C=O	1578	1560
	NCS	2053	2058
пиридин	N-Me	428	401
хиолин	C=N	1660	1652
карбамид	NH ₂ +CO	1646	1646
салициловая кислота	COO-	1343	1336

Таким образом, измеренные ИК частоты образцов а-п практически полностью идентичны рассчитанным (таблица 2), что упрощает анализ и интерпретацию колебательных спектров, подтверждает химическую природу синтезированных соединений. Значения свободных энергий Гиббса (таблица 1) комплексов полностью соотносятся с константами устойчивости, измеренным спектрофотометрическим методом.

Список литературы:

1. Binnemans K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials //Chemical reviews. – 2009. – Т. 109. – №. 9. – С. 4283-4374.
2. Bennett S. D. et al. Chiral lanthanide complexes: coordination chemistry, spectroscopy, and catalysis // Dalton Transactions. – 2014. – Т. 43. – №. 15. – С. 5871-5885.
3. Shahraki S. et al. Anti-cancer study and whey protein complexation of new lanthanum (III) complex with the aim of achieving bioactive anticancer metal-based drugs //Journal of Biomolecular Structure and Dynamics. – 2019. – Т. 37. – №. 8. – С. 2072-2085.
4. Степин С. Г. Средство для лечения ожогов, инфекций и повреждений кожи //Достижения фундаментальной, клинической медицины и фармации. – 2014. – С. 193-194.
5. Шубина А.А. Синтез и особенности структуры комплексных соединений La(III) с органическими лигандами // Cifra. Химия. — 2024. — №1 (1).
6. <https://www.faccts.de/docs/orca/5.0/tutorials/>

МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ КИНЕТИЧЕСКОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ ОРТО-ЗАМЕЩЕННЫХ ПИПЕРИДИНОВ МЕТОДАМИ QM/MM (NEB)

Щетинкина М.А., Бородина О.С., Барташевич Е.В.

Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), Челябинск
shetinkinama@susu.ru.

В настоящее время для терапии вирусных заболеваний широко применяются производные замещенных пиперидинов. Данные соединения, обладают активностью, зависящей от стереоконфигурации, что требует улучшения методов синтеза энантимерно чистых производных.

Экспериментальное исследование кинетического разделения энантимеров 2-метилпиперидина в реакции ацилирования (рисунок 1) при разных условиях выявило условия при которых наблюдалась наибольшая стереоселективность (преобладал продукт с R-конфигурацией) [1]. В этой работе было установлено, что R-(2,5-диоксопирролидин-1-ил)-2-феноксипропанат является наиболее стереоселективным реагентом из ряда ацилирующих агентов на основе феноксипропанатов рассмотренных в работе [1].

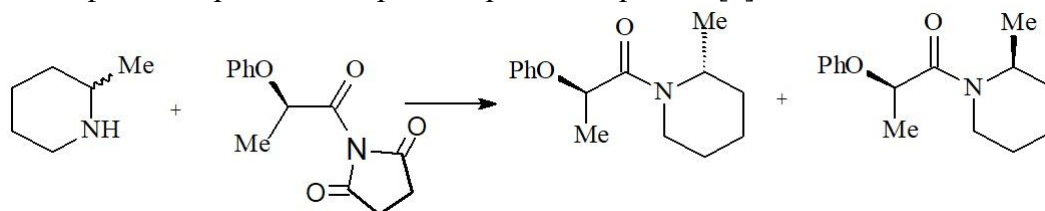


Рисунок 1. Схема реакции ацилирования 2-метилпиперидина.

Для оценки стереохимических факторов была разработана методология, оценивающая стерические особенности сближения реагентов разных конфигураций на диффузионной стадии реакции.

Предварительная оптимизация структур проводилась полуэмпирическим методом в программе ПРИРОДА [2]. Построение топологии системы, расчеты молекулярной динамики и анализ полученных траекторий проводились в GROMACS [3] версии 2019.4. Структурные характеристики ячейки реакционной смеси моделировались случайной расстановкой оптимизированных структур её компонентов в кубической ячейке с ребром 13 нм. Использовалось силовое поле GAFF [5]. Точечные заряды были вычислены по модели RESP методом Хартри-Фока с базисным набором 6-31G*. Потенциальная энергия сконструированной системы была оптимизирована методом Бройдена–Флетчера–Гольдфарба–Шанно, затем для полученного состояния рассчитывалась равновесная молекулярная динамика [6] протяжённостью 0,5 нс при постоянном объеме и температуре 298,15 К. Далее в ходе молекулярной динамики продолжительностью 1 нс, при постоянном давлении 5000 бар, и 1 нс, при давлении 1 бар, ребро кубической ячейки сжалось до 5,7 нм. Временной шаг интегрирования составлял 1 фс, координаты записывались в файл траектории каждую пикосекунду.

Для анализа метадинамического моделирования были построены энергетические карты проекции свободной энергии системы в координатах обобщенных переменных (расстояния между реакционными центрами). Численный анализ проводился с помощью введенного параметра симметрии энергетических карт SM:

$$SM = \frac{\sum |E_{xy} - E_{yx}|}{\Delta E_{max}} \cdot 100\%$$

При этом было выявлено, что интегральный показатель SM лучше воспроизводит стереоселективность подхода ацилирующего агента R-конфигурации к энантиомерам 2-метилпиперидина. Для системы, в которой R- и S-2-метилпиперидин сближаются с разными

ми молекулами R-(2,5-диоксопирролидин-1-ил)-2-феноксипропаноата параметр SM составил 90,8 % и показал стерическое преимущество R-энантиомера 2-метилпиперидина при сближении с ацилирующим агентом.

Для выявления различий переходных состояний в реакции ацилирования 2-метилпиперидина с помощью методов QM/MM в комплексе программ GROMACS и ORCA [7] была произведена оптимизация состояний, полученных ранее методом метадинамического моделирования. Квантовая часть системы (QM) включала комплексы ацилирующего агента с R-2-метилпиперидином и S-2-метилпиперидином, для чего был использован функционал B3LYP и базисный набор 6-31G*.

Поиск переходного состояния и пути реакции проводился методом NEB (метод растянутой эластичной ленты) [7]. По разности энергий предреакционных состояний и переходных состояний (TS) были произведены оценки барьеров реакций (рисунок 2).

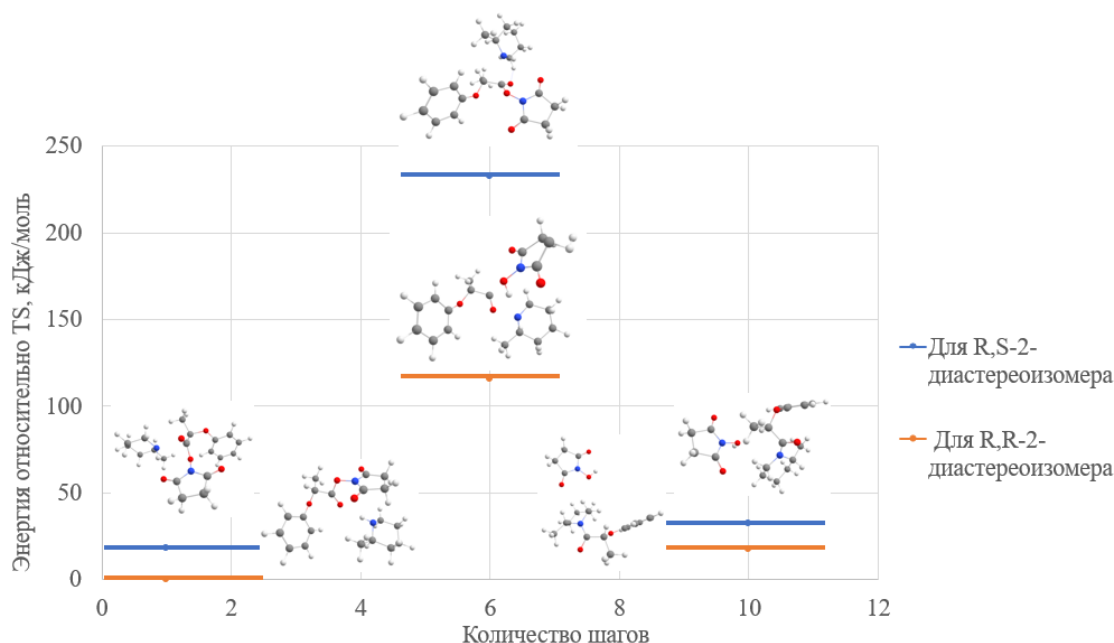


Рисунок 2. Барьеры реакций и переходные состояния ацилирования R- и S-2-метилпиперидина.

Таким образом, в ходе исследования выявлено, что формирование диастереомерных предреакционных комплексов R- и S-2-метилпиперидина с R-(2,5-диоксопирролидин-1-ил)-2-феноксипропаноата различается на 9,2 %. Барьер реакции ацилирования R-2-метилпиперидина ниже, чем S-2-метилпиперидина, на 99,95 кДж/моль.

Список литературы

1. Org. Biomol. Chem. 2022, 20, 862-869, doi:10.1039/d1ob02099d.
2. Лайков Д.Н. Система квантово-химических программ «ПРИРОДА-04». Новые возможности исследования молекулярных систем с применением параллельных вычислений. М.: НефтеГазоХимия, 2005.
3. J. Phys. Chem. 1993, 10, 0022-3654, doi:10.1021/j100142a004.
4. SoftwareX. 2015, 25, 2352-7110, doi:10.1016/j.softx.2015.06.001.
5. J. Comput. Chem. 2005, 25, 1157-1174, doi:10.1002/jcc.20035.
6. Nat. Rev. Phys. 2020, 20, 200-212, doi:10.1038/s42254-020-0153-0.
7. J. Chem. Phys. 2020, 152, 224108, doi:10.1063/5.0004608.

КОНФОРМАЦИОННЫЙ ПОИСК ДЛЯ МАЛЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ В ГАЗОВОЙ И ТВЕРДОЙ ФАЗЕ С ПОМОЩЬЮ АЛГОРИТМА ПЧЕЛИНОЙ КОЛОНИИ

Яблонский М.Д.¹, Смирнова А.А.¹, Королев В.В.¹, Марченко Е.И.^{2,3}, Митрофанов А.А.¹

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 73

³Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1

e-mail: maks618@mail.ru

Конформационный анализ является важным элементом описания поведения органических молекул реальных системах. Физический смысл конформационного анализа заключается в поиске конформаций, соответствующих глобальному и низколежащим локальным минимумам на поверхности потенциальной энергии (ППЭ). Современные подходы к данному вопросу включают в себя анализ экспериментальных данных, например полученных с помощью газовой электронографии или микроволновой спектроскопии, использование данных о кристаллической структуре, а также квантовохимические расчеты. У каждого из данных подходов есть определенные недостатки: количество экспериментальных данных ограничено, а квантовохимические расчеты могут занимать значительное время, что ограничивает возможность построения конформационных ансамблей для базы данных, содержащей большое количество молекул.

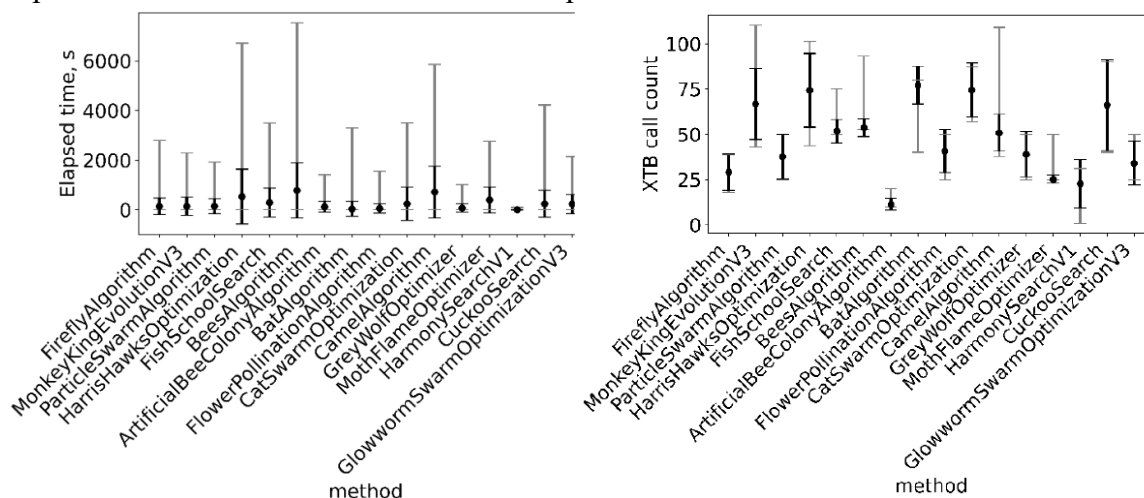
Перспективными методами для решения задачи конформационного анализа являются метаэвристические алгоритмы – алгоритмы, которые не имеют строгого обоснования своей эффективности, однако эффективно решают задачу, для которой они разработаны. Частным случаем данного семейства являются т.н. эволюционные алгоритмы, которые имитируют процессы биологической эволюции: изменение признаков под влиянием окружающей среды; отбор наиболее удачных сочетаний признаков; производство новых признаков на их основе; случайные мутации. Значительная часть таких алгоритмов вдохновлена поведением реальных животных сообществ, например косяка рыб, стаи летучих мышей, стаи волков, пчелиной колонии. Подобные алгоритмы также являются представителями семейства методов роевого интеллекта, которые описывают поведение децентрализованной самоорганизующейся системы, в которой достижение решения реализуется через обмен информации между агентами, в отдельности следующими очень простым правилам.

Нами было произведено сравнение основных алгоритмов роевого интеллекта для решения задачи глобальной оптимизации. Рассматривались 16 подходов: Светлячковый алгоритм; Метод роя частиц; Пчелиный алгоритм; Алгоритм искусственной пчелиной колонии; Алгоритм летучих мышей; Алгоритм опыления цветов; Алгоритм верблюдов; Алгоритм ястребов; Кошачий алгоритм; Алгоритм серых волков; Алгоритм мотылька; кружащего вокруг пламени; Алгоритм роя светлячков; Алгоритм кукушки; Алгоритм косяка рыб; Алгоритм гармонического поиска; Обезьяний алгоритм. Рассматриваемые алгоритмы реализованы в пакете NiaPy. Каждый алгоритм проводил поиск глобального минимума молекул, для которых известны конформеры, соответствующие глобальным минимумам в газовой фазе и которые собраны в базу данных (56 конформационно-подвижных молекул). В качестве метрики схожести между рассчитанной и теоретической конформациями использовалось среднеквадратичное отклонение (Root-Mean Square Deviation - RMSD).

Поскольку изменение конформаций происходит при вращении молекулы вокруг одинарных нетерминальных связей, конформации молекулы задавались как набор нетерминальных двугранных углов. Длина вектора из таких углов равна количеству степеней свободы

молекулы (Degrees of Freedom - DoF). С помощью пакета обработки химических данных RDKit векторы двугранных углов переводились в соответствующие им .xyz-файлы, для которых проводился расчет энергии полуэмпирическим методом GFN2-хТВ. Тем самым, энергия молекулы рассматривалась как многомерная функция от нетерминальных двугранных углов.

Критерием достижения глобального минимума считалось достигнутое значение $\text{RMSD/DoF} < 3.25 \text{ \AA}$. По причине различий, лежащих в основе алгоритмов, и следующей из этого трудностей выбора единой метрики скорости работы, сравнение проводилось по трём параметрам: необходимое для достижения минимума количество итераций; затраченное время; количество вызовов квантовохимической программы в ходе работы алгоритма. С задачей определения глобального минимума справились все кандидаты, на Рисунке 1 представлено сравнение количества необходимых итераций.



Рисунки 5, 2. Среднее значение (точка), 95% доверительный интервал (черные усы), а также минимальное и максимальное (серые усы) время и количество вызов GFN2-хТВ, необходимые для достижения глобального минимума.

Скорость работы самого метода оценивалась по количеству вызовов квантовохимической программы GFN2-хТВ (Рисунок 2). Поскольку данные алгоритмы могут быть усовершенствованы заменой текущего калькулятора энергии на более точные и дорогие по временным затратам, предпочтение отдавалось тому методу, который меньшее количество раз вызывает квантовохимический расчет. Таким методом оказался Алгоритм искусственной пчелиной колонии, который по совместительству оказался одним из наиболее быстродействующих.

Таким образом, по совокупности преимуществ, для задачи построения конформационного ансамбля был выбран Алгоритм искусственной пчелиной колонии (Artificial Bee Colony - ABC). Общую работу алгоритма можно представить следующим образом (Рисунок 3):

- Отправка пчел-собирателей в случайные точки в пространстве, сбор информации о количестве нектара в этих точках
- Расчет вероятности для каждой точки, что она будет выбрана пчелой-наблюдателем для улучшения
- Исследование пчелами-наблюдателями окрестностей выбранных ими точек.
- Если попытки увеличить количество нектара в окрестностях данной провалились, точка забрасывается, информация о количестве нектара запоминается
- Отправка пчел-разведчиков в новые случайные точки вместо заброшенных

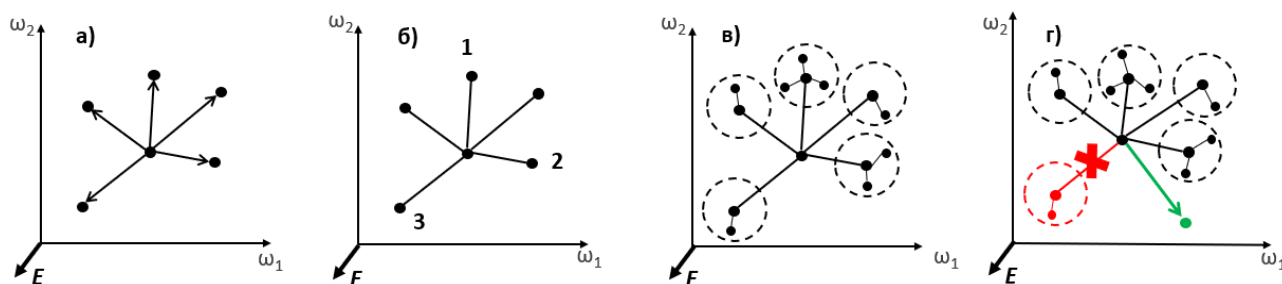


Рисунок 3. Схема работы алгоритма искусственной пчелиной колонии: а) Вылет пчел-собираателей в случайные точки б) Оценка количества нектара в точках в) Изучение окрестностей пчелами-наблюдателями г) Отказ от неудачной окрестности и вылет пчелы-скаута в новую.

Данный алгоритм позволяет варьировать такие параметры, как количество итераций; количество пчел, одновременно находящихся на поверхности потенциальной энергии; допустимое количество неудачных попыток улучшения решения, после которого точка забрасывается, и пчела-скаут вылетает в случайное место. Тем самым, соблюдается баланс между изучением ППЭ в целом и улучшением конкретных решений.

На основе пакета Nive, реализующего Алгоритм искусственной пчелиной колонии, был написан программный код, последовательно реализующий нахождение глобального минимума и низколежащих локальных минимумов: на начальном этапе выполняется поиск конформации с минимальной энергией, после ее нахождения отбираются конформации, стремящиеся минимизировать энергию и максимизировать RMSD по сравнению с отобранной глобальной конформацией для формирования наиболее разнообразного ансамбля и исключения сохранения идентичных конформаций.

Алгоритм был использован для формирования конформационных ансамблей молекул, входящих в нашу базу конформеров (56 молекул с ненулевой степенью свободы). Строились матрицы RMSD между рассчитанными и теоретическими конформациями, после чего вычислялось среднее значение по матрице. После этого вычислялось среднее между относящимися к молекулам с одинаковой степенью свободы средними значениями. Данные значения представлены в Таблице 1. Значения RMSD/DoF, лежащие ниже 1 Å, говорят о высокой способности разработанного программного кода к предсказанию конформации малых органических молекул в газовой фазе.

Таблица 1. Средние RMSD/DoF между конформациями газовой базы конформеров и алгоритма ABC

DoF	RMSD/DoF, Å
1	1.32
2	0.69
3	0.63
4	0.78
5	0.50
6	0.71
7	0.44

Данный алгоритм также был применен для базы, содержащей информацию о конформациях органических молекул в кристаллических структурах. Особенностью работы с данными структурами является тот факт, что конформации в кристаллах зачастую не соответствуют энергетическим минимумам аналогичных молекул в растворе вследствие стабилиза-

ции, обусловленной межмолекулярными взаимодействиями. Результаты применения алгоритма к кристаллическим данным представлены в Таблице 2. Наблюдается рост значений RMSD/DoF по сравнению с газовой фазой, однако полученные значения по-прежнему позволяют с высокой точностью описывать кристаллические структуры

Таблица 2. Средние RMSD/DoF между конформациями собранной кристаллической базы конформеров и алгоритма ABC

DoF	RMSD/DoF, Å
1	2.48
2	1.16
3	1.03
4	0.86
5	0.72
6	0.53

Выводы

- Проведено сравнение алгоритмов роевого интеллекта по отношению к задаче нахождения глобальных минимумов.
- По совокупности временных и расчетных затрат выбор сделан в пользу алгоритма искусственной пчелиной колонии
- С использованием алгоритма искусственной пчелиной колонии и двугранных углов в качестве внутримолекулярного параметра можно с достаточно высокой точностью предсказывать изолированные конформеры как в газовой фазе, так и в молекулярных кристаллах

Работа выполнена при финансовой поддержке Научно-образовательной школы МГУ «Мозг, когнитивные системы, искусственный интеллект» (проект 23-Ш03-04) с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ им. М.В. Ломоносова.

РАСЧЕТ КИНЕТИЧЕСКОГО ИЗОТОПНОГО ЭФФЕКТА ПРИ ДИССОЦИИИ ДИМЕРОВ ПОЛИГЛИЦИНА КАК МОДЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ ДЕНАТУРАЦИИ БЕЛКОВ

Яншин А.О.^{1,2}, Киселев В.Г.^{1,2}, Бакланов А.В.¹

¹ Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск

² Новосибирский государственный университет, Новосибирск

a.yanshin@g.nsu.ru

Влияние изотопного замещения на кинетику химических реакций называется кинетическим изотопным эффектом (КИЭ). КИЭ оказывает существенное влияние на кинетику разворачивания (unfolding) вторичной структуры белков, что приводит к их денатурации (потери активности) в биологических системах. Недавние исследования подтверждают влияние КИЭ на кинетику протекания метаболизма при старении простых и сложных организмов и влияние КИЭ на продолжительность жизни микроорганизмов [1]. Использование тяжелой воды в качестве растворителя позволяет увеличивать сроки хранения вакцин, что связывают с КИЭ при денатурации белков. Оценка величины КИЭ и его зависимость от свойств белка (его длины) имеет важное значение.

В представленной работе для оценки КИЭ использовалась предложенная недавно модель, позволяющая рассчитывать константу скорости разворачивания вторичной структуры белка в рамках теории переходного состояния [2]. В качестве модельного процесса рассматривалась диссоциация димеров полиглицина варьируемой длины. Расчеты структуры, энергии, вращательных постоянных и колебательных частот выполнялись с помощью теории функционала плотности в рамках подхода B3LYP/6-31G(d). Статистические суммы и средняя тепловая энергия были рассчитаны в рамках приближения гармонического осциллятора. В работе был выполнен расчет аррениусовских параметров, энтальпии и энтропии активации, КИЭ для реакции диссоциации димеров полиглицина различной длины, содержащих в водородных связях соответствующие изотопы дейтерия, N^{15} , O^{18} , C^{13} , в рамках модели абсолютно рыхлого переходного состояния. С использованием модели «абсолютно рыхлого» переходного состояния [2] рассчитаны значения КИЭ для разворачивания димерной цепочки полиглицина при изотопном H/D замещении (рис.1). Показано, что, в случае включения дейтерия в водородные связи, КИЭ уже при небольшой длине белковой цепочки достигает высоких значений.

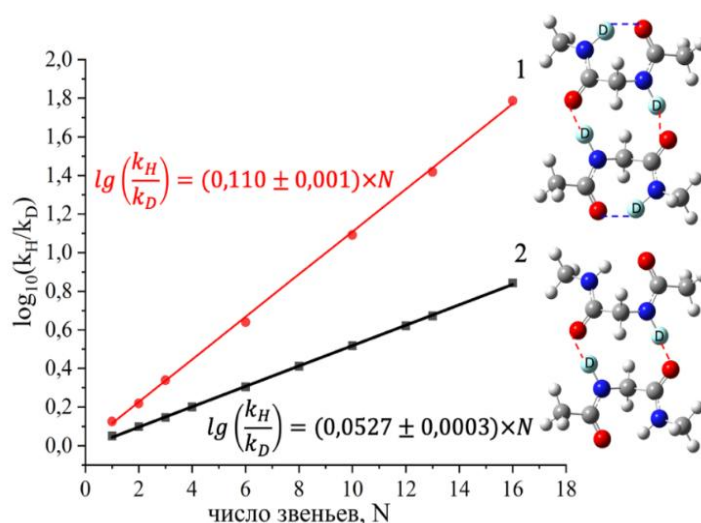


Рис. 1. Кинетический изотопный эффект (КИЭ), обеспечиваемый изотопным замещением H/D: 1) красная прямая соответствует изотопному замещению во всех водородных связях, в зависимости от длины цепи димера; 2) черная прямая соответствует изотопному заме-

щению только в межцепочечных водородных связях. Линии соответствуют аппроксимации методом наименьших квадратов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №23-23-00275).

Список литературы

1. Li X., Snyder M. P. Can heavy isotopes increase lifespan? Studies of relative abundance in various organisms reveal chemical perspectives on aging //BioEssays. – 2016. – Т. 38. – №. 11. – С. 1093-1101, doi:10.1002/bies.201600040.
2. Baklanov A. V., Kiselev V. G. The Nature of the Enthalpy–Entropy Compensation and “Exotic” Arrhenius Parameters in the Denaturation Kinetics of Proteins //International Journal of Molecular Sciences. – 2023. – Т. 24. – №. 13. – С. 10630, doi:10.3390/ijms241310630.

Содержание

ПРИМЕНЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА МОРЗЕ В РАСЧЕТАХ ЭНЕРГИИ ДИССОЦИАЦИИ СВЯЗЕЙ ГУМИНОВОЙ КИСЛОТЫ <i>Ананичева С.А., Зеленцов С.В., Герасимова Э.В., Крапивницкая Т.О., Алыева А.Б., Песков Н.Ю., Глявин М.Ю.</i>	5
МОДЕЛИРОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ И СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОИЗВОДНЫХ ЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАГИДРОТИОФЕНА С РАЗВЕТВЛЕННОЙ СЕТКОЙ ВОДОРОНЫХ СВЯЗЕЙ <i>Антонюк А.В., Юшина И.Д.</i>	8
ПРОЯВЛЕНИЕ ИЗОМЕРИИ И ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ В ИК СПЕКТРАХ КРЕЗОЛА <i>П. И. Алексюнина, Л.М. Бабков, Н.А. Давыдова, И.В. Ивлиева (Перетоккина), М.А. Молькова.</i>	9
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ 5-НИТРОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ <i>Балагадашова И.Д., Магдалинова Н.А., Ключев М.В.</i>	13
КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ СТЕКОЛ $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{BaO}$ ДЛЯ АДДИТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ МИКРООПТИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ <i>Балуева К.В., Плехович А.Д., Кутын А.М., Плехович С.Д., Будруев А.В., Кошкина М.Е., Шумовская К.Ф.</i>	16
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И АНАЛИЗ БИОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ДИФЕНИЛАМИНХЛОРАРСИНА <i>Балхаева К.С.</i>	18
ЭТИ КОВАРНЫЕ ОБРАТНЫЕ ЗАДАЧИ, ИЛИ НАСКОЛЬКО ВЕРНЫ НАШИ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПОТЕНЦИАЛАХ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ <i>Батаев В.А.</i>	22
ВЛИЯНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ НА ФОТОФИЗИКУ МОДИФИЦИРОВАННОГО ХРОМОФОРНОГО АНИОНА GFP <i>Белецан О.Б., Боченкова А.В.</i>	23
ОЦЕНКА НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ, ПОТЕНЦИАЛЬНО ПРИМЕНИМЫХ ДЛЯ ИНГИБИРОВАНИЯ БЕЛКА SOS1 С ПОМОЩЬЮ МЕТОДОВ КВАНТОВОЙ ХИМИИ <i>Беликова А.А., Кованова М.А., Белова Н.В.</i>	25
ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ПРИСОЕДИНЕНИЯ TMSCl К ТИОХРОМАМ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДОВ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ХИМИИ <i>Бетехтин А.А.</i>	29
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПУТЕЙ ОБРАЗОВАНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ РАДИКАЛОВ БЕНЗАЛЬДЕГИДА И ИХ ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА <i>Болдин А.А., Бородин О.С., Барташевич Е.В.</i>	33
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФЕНИЛАЦЕТАТА С ДИПЕПТИДАМИ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ <i>Бондарь В.В., Кочетова Л.Б., Кустова Т.П.</i>	35
КВАНТОВАЯ ФОТОХИМИЯ БИОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ ПРИ ЛИНЕЙНОМ И НЕЛИНЕЙНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ <i>Боченкова А.В.</i>	39

АНАЛИЗ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ С ВОДОЙ	
<i>Брыксин К.А., Пластун И.Л., Бабков Л.М., Майорова О.А.</i>	40
ВЛИЯНИЕ ОКРУЖЕНИЯ НА ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ С ВОДОРОДНОЙ СВЯЗЬЮ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДИНА И АРОМАТИЧЕСКИХ СУЛЬФОКИСЛОТ: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ	
<i>Булавина А.С., Филиппов А.А., Федоров М.С.</i>	44
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ МЕЗОГЕННЫХ ЛЮМИНОФОРОВ С ФРАГМЕНТАМИ ОКСАДИАЗОЛА	
<i>Бумбина Н.В., Акопова О.Б., Жарникова Н.В., Смирнова А.И., Усольцева Н.В.</i>	47
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СТАБИЛЬНОСТИ НАНОКЛАСТЕРОВ, ПРЕДСТАВЛЯЮЩИХ ИНТЕРЕС ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОВЫХ ЭНЕРГОЕМКИХ МАТЕРИАЛОВ	
<i>Ванеева Е.Е., Лепешкин С.В., Оганов А.Р.</i>	51
ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛЯРНОГО КРИСТАЛЛА ЛЕЙЦИНА	
<i>Волкова Т.Г., Таланова И.О.</i>	53
СТРУКТУРООБРАЗУЮЩИЕ МОТИВЫ, ПОЛИМОРФИЗМ И ОСОБЕННОСТИ КР- СПЕКТРОВ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ СОЛЕЙ АНТИДЕПРЕССАНТА РАЗАГИЛИНА	
<i>Дрозд К.В., Венер М.В., Воронин А.П., Перлович Г.Л.</i>	56
МАСС-СПЕКТРЫ ЭЛЕКТРОННОГО УДАРА ГЕМИПОРФИРАЗИНА КОБАЛЬТА: ЭКСПЕРИМЕНТ И ТЕОРИЯ	
<i>Вьялкин Д.А., Рыжов И.В., Ерошин А.В., Жабанов Ю.А., Исляйкин М.К.</i>	58
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МОЛЕКУЛ ОКСОХЛОРИДОВ МЕТАЛЛОВ VI В ГРУППЫ	
<i>Гаджимурадов С. Г., Сулейманов С. И., Абдулагатов И. М., Абдулагатов А. И.</i>	61
КОМПЛЕКСЫ ЗОЛОТА(III) С ГИДРАЗОНАМИ ВИТАМИНА В ₆ И АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОГИДРАЗИДОВ: СТРОЕНИЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПО ДАННЫМ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ	
<i>Гамов Г.А., Пименов О.А.</i>	62
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА МЕТАЛЛ-КИСЛОРОД В ЛИТИЙ- ОБОГАЩЕННЫХ СЛОИСТЫХ ОКСИДАХ С ОКИСЛЕННОЙ АНИОННОЙ ПОДРЕШЕТКОЙ	
<i>Говоров Д.Н., Боев А.О., Аксенов Д.А.</i>	63
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗМЕРОВ ТИАЗОЛО[3,2- с]ХИНАЗОЛИНИЯ, ОБРАЗОВАННЫХ ПРИ ЭКЗО- И ЭНДОЦИКЛИЗАЦИИ	
<i>Григорьева Е.А., Бахтеева Е.И., Большаков О.И., Барташевич Е.В.</i>	64
О ПРИРОДЕ СВЯЗИ АЗОТ-ЦЕНТРАЛЬНЫЙ АТОМ В МАКРОГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ НЕМЕТАЛЛОВ	
<i>Даниленко А.А., Лазовский Д.А., Стужин П.А.</i>	66
МНОГОМАСШТАБНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИНИХ TADF ФЛУОРОФОРОВ НА ОСНОВЕ Cz-TRZ И ОЦЕНКА ИХ СТАБИЛЬНОСТИ	
<i>Дубинец Н.О., Сосоров А.Ю.</i>	67
ДИАМИН-АЦЕТИЛАЦЕТОНАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ДИВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ	
<i>Евсеев Г.С., Крючкова Н.А., Викулова Е.С.</i>	68

КОНФОРМАЦИОННОЕ РАЗНООБРАЗИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ПИПЕРИДИНА <i>Ерошин А.В., Шлыков С.А.</i>	71
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НУКЛЕОФИЛЬНОЙ АТАКИ НА η^3 - АЛЛИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ <i>Ершов В.В., Ткаченко О.Ю.</i>	75
ТЕРМОДИНАМИКА СУБЛИМАЦИИ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ КОМПЛЕКСА ЭТИОПОРФИРИНА-III С ВАНАДИЛОМ <i>Жабанов Ю.А., Ерошин А.В., Пахомов Г.Л.</i>	78
АНАЛИЗ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ И НИКОТИНАМИДА МЕТОДОМ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ <i>Жулидин П.А., Филин П.Д., Пластун И.Л.</i>	80
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ПРЕДСКАЗАНИЕ КИСЛОТНОСТИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ФЕНОЛОВ <i>Журко Г. А., Федорова А. А.</i>	84
ЦЕОЛИТЫ И ИХ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ФОРМЫ: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЯЧЕЕК <i>Завьялова А.В.</i>	87
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТИЛЕНОВОГО ГОЛУБОГО С МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ ЦЕОЛИТ@ЦИКЛОДЕКСТРИН <i>Завьялова А.В., Золотарева Н.В.</i>	91
МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДОКИНГ И АНАЛИЗ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ ДЛЯ ДЕАЦЕТИЛАЗ ГИСТОНОВ: ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ С НОВЫМИ ИНГИБИТОРАМИ <i>Заев Д.А., Голанцов Н.Е.</i>	95
ВЫСОКОТОЧНОЕ НЕЭМПИРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛ МОНОГАЛОГЕНИДОВ СКАНДИЯ И ИТТРИЯ <i>Игошин Ф.А., Борисова А.С., Наваркин И.С., Смирнов А.Н., Соломоник В.Г.</i>	99
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ДИМЕРИЗАЦИИ ИМИНИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ <i>Кликушин А.С., Доронин М.М., Мулина О.М., Медведев М.Г., Терентьев А.О.</i>	103
РЕЗИСТИВНОЕ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕ В НАНОСТРУКТУРЕ БИГРАФЕН/ДИАМАН, ПОЛУЧЕННОЙ НА ПОДЛОЖКЕ $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ПУТЕМ ОБЛУЧЕНИЯ ПУЧКОМ ЭЛЕКТРОНОВ <i>Климчук Д.О., Варламова Л.А., Сорокин П.Б.</i>	104
ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ОКТА(4- ПРОПИЛФЕНОКСИ)ФТАЛОЦИАНИНА И ЕГО МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ С Al(III) , Ga(III) И In(III) <i>Князева А.А., Петрова У.А., Ерошин А.В., Жабанов Ю.А.</i>	105
СТРУКТУРА ИНДОМЕТАЦИНА КАК КЛЮЧ К СОЗДАНИЮ ТВЕРДЫХ ФОРМ С ЗАДАННЫМИ СВОЙСТВАМИ <i>Ковалев А.Е., Белов К.В., Ходов И.А.</i>	108
ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ДИ(5-ФЕНИЛ(1,3,4-ОКСАДИАЗОЛ-2-ИЛ))БЕНЗОЛА <i>Коновалова А.А., Лапыкина Е.А., Гиричева Н.И.</i>	109

ВКЛАД КОНФОРМЕРОВ В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ
ВЕЩЕСТВ В СОСТОЯНИИ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА НА ПРИМЕРЕ ПРОТЕИНОГЕННЫХ
АМИНОКИСЛОТ

Коробов М.А., Дунаев А.М., Моталов В.Б. 112

АЛГОРИТМ АВТОМАТИЗАЦИИ В МОДЕЛИРОВАНИИ РЕАКЦИЙ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ МЕТАДИНАМИКИ

Красностанов Я.С., Кузовлев М.Д., Бородин О.С. 114

IN SILICO ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПРОИЗВОДНЫХ
ВАЛЬПРОЕВОЙ КИСЛОТЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫХ ПРОТИВОСУДОРОЖНЫХ
ПРЕПАРАТОВ.

Кузнецова Н.В., Золотоверхая Е.А., Беспалов А.Я., Кубарская Л.Г. 116

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОНФОРМЕРОВ ПРОИЗВОДНОГО
ПОРФИРИНА А₃В-ТИПА И ИХ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ

Кулев В.А., Гиричева Н.И., Смирнова А.И., Усольцева Н.В. 117

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ
ВОЗБУЖДЁННЫХ СОСТОЯНИЙ АНИОНОВ БИОЛОГИЧЕСКИХ ХРОМОФОРОВ

Кулиев Р.Г., Белецан О.Б., Боченкова А.В. 120

ГАЗОФАЗНАЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ДИМЕТИЛФОСФИНО(ПЕРФТОР-
)ФЕНИЛЕНОВОГО И ДИФЕНИЛФОСФИНО(3,3,4,4,5,5-ГЕКСАФТОР-
)ЦИКЛОПЕНТЕНИЛОВОГО КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА(I)

Курочкин И.Ю., Гиричев Е.Г., Гиричев Г.В. 121

ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА ГАЗОВОЙ ЭЛЕКТРОНОГРАФИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА НАСЫЩЕННОГО ПАРА ДОНОРНО-
АКЦЕПТОРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ПРИМЕРЕ АДДУКТА N-ОКСИДА ПИРИДИНА И
ФТОРИДА БОРА (III)

Лебедев И.С., Белова Н.В., Гиричева Н.И., Гиричев Г.В. 125

СТАБИЛЬНОСТЬ ГАЗООБРАЗНЫХ АДДУКТОВ ТРИФТОРИДА БОРА: ГАЗОВАЯ
ЭЛЕКТРОНОГРАФИЯ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Лебедев И.С., Белова Н.В., Гиричева Н.И., Гиричев Г.В. 129

ДИЗАЙН ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИХ АМОРФНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
АЗОХРОМОФОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АТОМИСТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ
И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Левицкая А.И., Фоминых О.Д., Балакина М.Ю. 133

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЁТЫ СОРБЦИИ И ТРАНСПОРТА МОЛЕКУЛ ВОДЫ И
ЛЁГКИХ СПИРТОВ В ОКСИДЕ ГРАФЕНА

Лесных А.А., Гурьянов К.Е., Елисеев Ан.А., Елисеев Ар.А. 134

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСНОЙ СТРУКТУРЫ 3-
АМИНО-4-ЦИАНО-1,2,5-ОКСАДИАЗОЛ-2-ОКСИДА

Лобанов Н.В., Степанова А.В., Шишков И.Ф. 135

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
МИКОТОКСИНОВ С ОРГАНОСИЛАНАМИ

Меняйло И.Е., Пожаров М.В., Бурмистрова Н.А. 139

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ
МОЛЕКУЛЫ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА

Мухина В.А., Ерошин А.В., Шлыков С.А. 143

СТРОЕНИЕ И СПЕКТРЫ ТРИБРОМИДА ИТТРИЯ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ <i>Наваркин И.С., Смирнов А.Н., Соломоник В.Г.</i>	147
DFT И TD DFT ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ И СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ДИБОРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ФТАЛОЦИАНИНОВ <i>Никитин И.А., Попков А.Д., Стужин П.А.</i>	150
ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ КРАУН-КОЛЬЦА И БЕНЗО-ГРУПП НА СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ЗАРЯДОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В МОЛЕКУЛАХ ЭФИРОВ 18- КРАУН-6, БЕНЗО-18-КРАУН-6 И ДИБЕНЗО-18-КРАУН-6 <i>Никифорова С.О., Кованова М.А., Кузьмина И.А.</i>	151
RedOx АКТИВНОСТЬ ЦИАНОКОБАЛАМИНА ОТ ПЕРЕФИРИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ <i>Осокин В.С., Кулёв В.А., Деревеньков И.А.</i>	153
СИНТЕЗ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ОКСАЗОЛО[5,4- b]ПИРИДИНА <i>Паламарчук И.В., Кулаков И.В.</i>	156
СТРОЕНИЕ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ПИРИДО[1,2-a]ПИРИМИДИНОВЫХ СИСТЕМ <i>И.В.Ивлиева(Перетокина), А.А. Мещерякова, Л.М. Бабков, В.В.Сорокин</i>	159
ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПИРИДОКСАЛЬ-5'- ФОСФАТ 1Н-ТЕТРАЗОЛИЛ-5-ГИДРАЗОНА И ЕГО КОМПЛЕКСОВ С ИОНАМИ Cd(II) И Ga(III) <i>Петрова У.А., Князева А.А., Завалишин М.Н., Ерошин А.В., Жабанов Ю.А.</i>	162
ПРЕДСКАЗАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ФТАЛОЦИАНИНОВ <i>Кулёв В.А., Печникова Н.Л., Агеева Т.А.</i>	166
РАЗРАБОТКА АЛГОРИТМА ПАРАМЕТРИЗАЦИИ ПОЛУЭМПИРИЧЕСКОГО МЕТОДА PM7 ДЛЯ F-ЭЛЕМЕНТОВ <i>Пикулин И.С., Карпов К.В.</i>	169
АНАЛИЗ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОСНОВНЫХ ПОЛЯРНЫХ АМИНОКИСЛОТ С ФЛУОРЕСЦЕНТНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ <i>И.Л. Пластун, Е.В. Назарьев</i>	170
КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ И СПЕКТРОСКОПИЯ НАНОРАЗМЕРНОГО АЛЮМОИТТРИЕВОГО ГРАНАТА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ СТЕКЛОКЕРАМИКИ МЕТОДОМ СЛС <i>Плехович А.Д., Кутьин А.М., Плехович С.Д., Будруев А.В., Балueva К.В., Ростокina Е.Е., Комшина М.Е.</i>	174
МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМЫ АЛЮМОИТТРИЕВЫЙ ГРАНАТ ЛЕГИРОВАННЫЙ ИОНАМИ Er И Ce <i>Плехович С.Д., Кутьин А.М., Плехович А.Д., Будруев А.В., Балueva К.В., Ростокina Е.Е., Бирюкова Т.Ю.</i>	177
МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ГИДРАЗОНА ФЛУОРЕСЦЕИНА И 2,4-ДИМЕТОКСИБЕНЗАЛЬДЕГИДА <i>Погонин А.Е., Завалишин М.Н., Гамов Г.А.</i>	179

КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЙ РАСЧЁТ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ГОМОЛОГИЧЕСКОГО РЯДА АЦЕНОВ <i>Рихмайер М.А., Рихмайер А.М., Орлов Ю.Д.</i>	180
РАЗРАБОТКА ПОЛУЭМПИРИЧЕСКОГО МЕТОДА РАСЧЕТА КИЭ ДЛЯ РЕАКЦИЙ ПРОТОННОГО ОБМЕНА <i>Руденко М.А., Елисеев А.А., Митрофанов А.А.</i>	182
ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ДИФфуЗНЫХ ФУНКЦИЙ БАЗИСНОГО НАБОРА НА ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ТРИСТРИАЗОЛОТРИАЗИНА <i>Салькова А.М., Лапыкина Е.А.</i>	185
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ГЕКСАХЛОРБЕНЗОЛА И IN SILICO ПРОГНОЗ ТОКСИКОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК <i>Сафрыгина В.А.</i>	188
ОБ ОШИБКАХ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ, ВЫЗВАННЫХ ВКЛЮЧЕНИЕМ 4f-ЭЛЕКТРОНОВ В СОСТАВ ЭФФЕКТИВНЫХ ОСТОВНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ <i>Смирнов А.Н., Соломоник В.Г.</i>	192
ОСОБЕННОСТИ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ В МОЛЕКУЛАХ Ph-Ph, Ph-C≡C-Ph и Ph-C≡C-C≡C-Ph <i>Сморозин С.В., Твердова Н.В., Гиричева Н.И., Гиричев Г.В.</i>	194
СОВРЕМЕННАЯ КВАНТОВАЯ ХИМИЯ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ЛАНТАНОИДОВ: ДОСТИЖЕНИЯ И ПРОБЛЕМЫ <i>Соломоник В.Г.</i>	197
МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СХЕМЫ ФОТОВОССТАНОВЛЕНИЯ НИТРОСОЕДИНЕНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ДОНОРА ВОДОРОДА <i>Сорокина Т.М., Овсянников Д.В.</i>	199
УСТАНОВЛЕНИЕ СВЯЗИ МЕЖДУ СТРУКТУРОЙ И СВОЙСТВАМИ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ: РОЛЬ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЁТОВ <i>А. Ю. Сосорев</i>	202
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА КООРДИНАЦИЮ КЛАСТЕРОВ M ₄ , M ₉ , M ₁₉ С АРОМАТИЧЕСКИМИ ЗВЕНЬЯМИ СТИРОЛ-ДИВИНИЛБЕНЗОЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ В ОТСУТСТВИИ РАСТВОРИТЕЛЯ <i>Быков А.В., Демиденко Г.Н., Спиридонова Ю.В.</i>	203
УСТАНОВЛЕНИЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПРОТЕКАНИЯ РЯДА ИОН-МОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ С ПОМОЩЬЮ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО ПРОГРАММНОГО ПАКЕТА ORCA <i>Степанова Д.В., Александрова Д.А., Меламед Т.Б., Лузенина Л.А., Баберкина Е.П., Якушин Р.В.</i>	207
ВЛИЯНИЕ ФОРМЫ ПОВЕРХНОСТЕЙ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ И КИНЕТИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ НА ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ В МОЛЕКУЛАХ НЕКОТОРЫХ ЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОПРОПАНОВ <i>Стётин С.С., Батаев В.А.</i>	211
МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ И ЭВОЛЮЦИИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ И ЭКСПЕРИМЕНТ <i>Таупов М.М., Пишеничнюк С.А., Асфандиаров Н.Л., Комолов А.С.</i>	213

СИСТЕМА ПРИНЯТИЯ РЕШЕНИЙ ДЛЯ СИНХРОННОГО ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОГО/МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА И СТРОЕНИЕ ИОНОВ, СУЩЕСТВУЮЩИХ В МАСС-СПЕКТРЕ 1,4- БИС(ТРИМЕТИЛСИЛИЛ)-1,3-БУТАДИИНА <i>Твердова Н.В., Гиричев Е.Г.</i>	216
КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЗМА СБОРКИ ПИРРОЛО[1,2- А]ПИРАЗИН-N-ОКСИДОВ ИЗ N-АЛЛЕНИЛПИРРОЛ-2-КАРБАЛЬДЕГИДОВ И ГИДРОКСИЛАМИНА <i>Тепляшин Н.В., Бобков А.С., Витковская Н.М.</i>	220
МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВЗГЛЯД НА ОБРАЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ВКЛЮЧЕНИЯ МЕЖДУ β-ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ И ХЕЛИДОНОВОЙ КИСЛОТОЙ <i>Терехина Е.Н., Одинцова Е.Г., Антипова М.Л., Петренко В.Е.</i>	224
ВЛИЯНИЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО ПРИБЛИЖЕНИЯ, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И СОЛЬВАТАЦИОННЫХ ПОПРАВК НА КОНФОРМАЦИОННЫЕ ЭНЕРГИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КЛАСТЕРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ КАРБОНАТОВ <i>Тума А.А., Рыжак А.С., Отлётков А.А., Миненков Ю.В.</i>	228
АНГАРМОНИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ РАСЧЁТА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В КВАНТОВОЙ ХИМИИ <i>Туровцев В.В.</i>	231
ПОПРАВКА НА КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ ЧАСТОТЫ К МОЛЕКУЛЯРНОМУ ПАРАМЕТРУ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩЕМУ ЯДЕРНО-СПИН-ЗАВИСИМЫЕ ЭФФЕКТЫ, НАРУШАЮЩИЕ ПРОСТРАНСТВЕННУЮ ЧЁТНОСТЬ В КАТИОНЕ $^{29}\text{Si}^{16}\text{O}^+$ <i>Турченко П.Д., Скрипников Л. В.</i>	233
ВЫСОКОТОЧНОЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СВОЙСТВ ТЯЖЁЛЫХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ <i>Уваров А.А., Смирнов А.Н., Соломоник В.Г.</i>	234
МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БЕТУЛИНА С ПОЛЯРНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ НА ОСНОВЕ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ <i>Филин П.Д., Жулидин П.А., Пластун И.Л.</i>	238
ЭЛЕКТРОННАЯ ПЛОТНОСТЬ И УПРУГИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛА [CO(NH ₃) ₅ NO ₂]ClNO ₃ : ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ КВАНТОВОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИИ <i>Хайновский М.А., Терехова Е.О., Болдырева Е.В., Цирельсон В.Г.</i>	242
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПТЕРИНА И НАНОКЛАСТЕРОВ ЗОЛОТА <i>Чеботаев П.П., Кононов А.И., Буглак А.А.</i>	243
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КОМПЛЕКСОНОВ НА ОСНОВЕ АМИНОПОЛИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ <i>Черепанова М.В., Лисицкий Т.М., Веселов И.Н., Никольский В.М.</i>	247
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЫ ГИДРАЗОНА ПИРИДОКСАЛЬ-5-ФОСФАТА И 2,4-ДИНИТРОФЕНИЛГИДРАЗИНА В РАМКАХ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ <i>Чикалов И.С., Пименов О.А., Завалишин М.Н.</i>	248
ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ <i>Чудакова О.Г., Шипикина Н.В., Чудакова К.Е.</i>	251

МОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ 5,6-БИС(4-ИОДФЕНИЛ)ПИРАЗИН-2,3-
ДИКАРБОНИТРИЛА

Е.В. Шагалов, А.Е. Погонин, А.Н. Киселев, В.Е. Майзлиш 254

СТРУКТУРА И КОНФОРМАЦИОННЫЕ ОСОБЕННОСТИ СОЕДИНЕНИЙ,
СОДЕРЖАЩИХ ТРИФЛИЛЬНЫЕ ГРУППЫ, СВЯЗАННЫЕ С ЭНДОЦИКЛИЧЕСКИМИ
АТОМАМИ АЗОТА

Ерошин А.В., Шлыков С.А. 255

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ
ПАРАМЕТРОВ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
ЛАНТАНА С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

Шубина А.А., Сирик А.В., Орлова Т.Н. 257

МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ КИНЕТИЧЕСКОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ ОРТО-
ЗАМЕЩЕННЫХ ПИПЕРИДИНОВ МЕТОДАМИ QM/MM (NEB)

Щетинкина М.А., Бородина О.С., Барташевич Е.В. 261

КОНФОРМАЦИОННЫЙ ПОИСК ДЛЯ МАЛЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ В
ГАЗОВОЙ И ТВЕРДОЙ ФАЗЕ С ПОМОЩЬЮ АЛГОРИТМА ПЧЕЛИНОЙ КОЛОНИИ

Яблонский М.Д., Смирнова А.А., Королев В.В., Марченко Е.И., Митрофанов А.А. 263

РАСЧЕТ КИНЕТИЧЕСКОГО ИЗОТОПНОГО ЭФФЕКТА ПРИ ДИССОЦИАЦИИ
ДИМЕРОВ ПОЛИГЛИЦИНА КАК МОДЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ ДЕНАТУРАЦИИ
БЕЛКОВ

Янишин А.О., Киселев В.Г., Бакланов А.В. 267

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Абдулагатов А. И. · 61
Абдулагатов И. М. · 61
Агеева Т.А. · 166
Акопова О.Б. · 47
Аксенов Д.А. · 63
Александрова Д.А. · 207
Алексюнина П.И. · 9
Алыева А.Б. · 5
Ананичева С.А. · 5
Антипова М.Л. · 224
Антонюк А.В. · 8
Асфандиаров Н.Л. · 213

Б

Баберкина Е.П. · 207
Бабков Л.М. · 9, 40, 159
Бакланов А.В. · 267
Балагадашова И.Д. · 13
Балакина М.Ю. · 133
Балуева К.В. · 16, 174, 177
Балхаева К.С. · 18
Барташевич Е.В. · 33, 64, 261
Батаев В.А. · 22, 211
Бахтеева Е.И. · 64
Белецан О.Б. · 23, 120
Беликова А.А. · 25
Белов К.В. · 108
Белова Н.В. · 25, 125, 129
Беспалов А.Я. · 116
Бетехтин А.А. · 29
Бирюкова Т.Ю. · 177
Бобков А.С. · 220
Боев А.О. · 63
Болдин А.А. · 33
Болдырева Е.В. · 242
Большаков О.И. · 64
Бондарь В.В. · 35
Борисова А.С. · 99
Бородин О.С. · 33, 114, 261
Боченкова А.В. · 23, 39, 120
Брыксин К.А. · 40
Буглак А.А. · 243
Будруев А.В. · 16, 174, 177
Булавина А.С. · 44
Бумбина Н.В. · 47
Бурмистрова Н.А. · 139
Быков А.В. · 203

В

Ванеева Е.Е. · 51
Варламова Л.А. · 104
Венер М.В. · 56
Веселов И.Н. · 247
Викулова Е.С. · 68
Витковская Н.М. · 220
Волкова Т.Г. · 53
Воронин А.П. · 56
Вьялкин Д.А. · 58

Г

Гаджимурадов С. Г. · 61
Гамов Г.А. · 62, 179
Герасимова Э.В. · 5
Гиричев Г.В. · 121, 125, 129, 194
Гиричев Е.Г. · 121, 216
Гиричева Н.И. · 109, 117, 125, 129, 194
Глявин М.Ю. · 5
Говоров Д.Н. · 63
Голанцов Н.Е. · 95
Григорьева Е.А. · 64
Гурьянов К.Е. · 134

Д

Давыдова Н.А. · 9
Даниленко А.А. · 66
Демиденко Г.Н. · 203
Деревеньков И.А. · 153
Доронин М.М. · 103
Дрозд К.В. · 56
Дубинец Н.О. · 67
Дунаев А.М. · 112

Е

Евсеев Г.С. · 68
Елисеев А.А. · 182
Елисеев Ан.А. · 134
Елисеев Ар.А. · 134
Ерошин А.В. · 58, 71, 78, 105, 143, 162, 255
Ершов В.В. · 75

Ж

Жабанов Ю.А. · 58, 78, 105, 162
Жарникова Н.В. · 47
Жулидин П.А. · 80, 238
Журко Г.А. · 84

З

Завалишин М.Н. · 162, 179, 248
Завьялова А.В. · 87, 91
Заев Д.А. · 95
Зеленцов С.В. · 5
Золотарева Н.В. · 91
Золотоверхая Е.А. · 116

И

Ивлиева (Перетокина) И.В. · 9, 159
Игошин Ф.А. · 99
Исляйкин М.К. · 58

К

Карпов К.В. · 169
Киселев А.Н. · 254
Киселев В.Г. · 267
Кликушин А.С. · 103
Климчук Д.О. · 104
Клюев М.В. · 13
Князева А.А. · 105, 162
Ковалев А.Е. · 108
Кованова М.А. · 25, 151
Комолов А.С. · 213
Комшина М.Е. · 16, 174
Коновалова А.А. · 109
Кононов А.И. · 243
Коробов М.А. · 112
Королев В.В. · 263
Кочетова Л.Б. · 35
Крапивницкая Т.О. · 5
Красностанов Я.С. · 114
Крючкова Н.А. · 68
Кубарская Л.Г. · 116
Кузнецова Н.В. · 116
Кузовлев М.Д. · 114
Кузьмина И.А. · 151
Кулаков И.В. · 156
Кулев В.А. · 117, 153, 166
Кулиев Р.Г. · 120
Курочкин И.Ю. · 121
Кустова Т.П. · 35
Кутьин А.М. · 16, 174, 177

Л

Лазовский Д.А. · 66
Лапыкина Е.А. · 109, 185
Лебедев И.С. · 125, 129
Левицкая А.И. · 133
Лепешкин С.В. · 51

Лесных А.А. · 134
Лисицкий Т.М. · 247
Лобанов Н.В. · 135
Лузенина Л.А. · 207

М

Магдалинова Н.А. · 13
Майзлиш В.Е. · 254
Майорова О.А. · 40
Марченко Е.И. · 263
Медведев М.Г. · 103
Меламед Т.Б. · 207
Меняйло И.Е. · 139
Мещерякова А.А. · 159
Миненков Ю.В. · 228
Митрофанов А.А. · 182, 263
Молькова М.А. · 9
Моталов В.Б. · 112
Мулина О.М. · 103
Мухина В.А. · 143

Н

Наваркин И.С. · 99, 147
Назарьев Е.В. · 170
Никитин И.А. · 150
Никифорова С.О. · 151
Никольский В.М. · 247

О

Овсянников Д.В. · 199
Оганов А.Р. · 51
Одинцова Е.Г. · 224
Орлов Ю.Д. · 180
Орлова Т.Н. · 257
Осокин В.С. · 153
Отлётов А.А. · 228

П

Паламарчук И.В. · 156
Пахомов Г.Л. · 78
Перлович Г.Л. · 56
Песков Н.Ю. · 5
Петренко В.Е. · 224
Петрова У.А. · 105, 162
Печникова Н.Л. · 166
Пикулин И.С. · 169
Пименов О.А. · 62, 248
Пластун И.Л. · 40, 80, 170, 238
Плехович А.Д. · 16, 174, 177
Плехович С.Д. · 16, 174, 177

ХI Всероссийская молодежная школа-конференция «Квантово-химические расчеты:
структура и реакционная способность органических и неорганических молекул»

Погонин А.Е. · 179, 254
Пожаров М.В. · 139
Попков А.Д. · 150
Пшеничнюк С.А. · 213

Р

Рихмайер А.М. · 180
Рихмайер М.А. · 180
Ростокина Е.Е. · 174, 177
Руденко М.А. · 182
Рыжако А.С. · 228
Рыжов И.В. · 58

С

Салькова А.М. · 185
Сафрыгина В.А. · 188
Сирик А.В. · 257
Скрипников Л. В. · 233
Смирнов А.Н. · 99, 147, 192, 234
Смирнова А.А. · 263
Смирнова А.И. · 47, 117
Сморозин С.В. · 194
Соломоник В.Г. · 99, 147, 192, 197, 234
Сорокин В.В. · 159
Сорокин П.Б. · 104
Сорокина Т.М. · 199
Сосорев А.Ю. · 67, 202
Спиридонова Ю.В. · 203
Степанова А.В. · 135
Степанова Д.В. · 207
Стёпин С.С. · 211
Стужин П.А. · 66, 150
Сулейманов С. И. · 61

Т

Таланова И.О. · 53
Таюпов М.М. · 213
Твердова Н.В. · 194, 216
Тепляшин Н.В. · 220
Терентьев А.О. · 103
Терехина Е.Н. · 224
Терехова Е.О. · 242
Ткаченко О.Ю. · 75
Тума А.А. · 228
Туровцев В.В. · 231
Турченко П. Д. · 233

У

Уваров А.А. · 234
Усольцева Н.В. · 47, 117

Ф

Федоров М.С. · 44
Федорова А. А. · 84
Филин П.Д. · 80, 238
Филиппов А.А. · 44
Фоминых О.Д. · 133

Х

Хайновский М.А. · 242
Ходов И.А. · 108

Ц

Цирельсон В.Г. · 242

Ч

Чеботаев П.П. · 243
Черепанова М.В. · 247
Чикалов И.С. · 248
Чудакова К.Е. · 251
Чудакова О.Г. · 251

Ш

Шагалов Е.В. · 254
Шипикина Н.В. · 251
Шишков И.Ф. · 135
Шлыков С.А. · 71, 143, 255
Шубина А.А. · 257
Шумовская К.Ф. · 16
Щетинкина М.А. · 261

Ю

Юшина И.Д. · 8

Я

Яблонский М.Д. · 263
Якушин Р.В. · 207
Яншин А.О. · 267