

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \omega^2\right) \psi(x) = \psi.$$

сложим, что это уравнение для волновых процессов) Л. де Бройля. Тогда

$$U(x) \rightarrow \text{по де Бройлю в } \frac{c^2}{v(x)} \text{ и}$$

$$\omega \rightarrow \text{по де Бройлю в } \omega(x) = \frac{1}{h} \frac{h\nu}{\lambda}$$

$$\rightarrow \text{ по де Бройлю в } \frac{v^2(x)}{c^2} \frac{1}{h^2} \frac{m_0^2 c^4}{1 - v^2/c^2} =$$

$$\text{срешив. предель } \approx \frac{m_0^2 v^2(x)}{h^2} = p^2(x)/h^2.$$

частицы в потенциальном поле $U(x)$:

$$\frac{p^2(x)}{2m_0} + U(x) = E \equiv \text{const} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{p^2(x)}{h^2} = \frac{2m_0}{h^2} (E - U(x)).$$

или образно, стационарные волновые связующие волны ("колебательный п. де Бройля имеет вид:

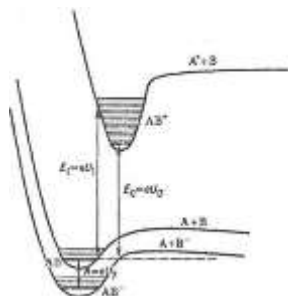
$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{2m_0}{h^2} (E - U(x))\right) \psi(x) = \psi.$$

близкие на трёхмере тривиально:

$$\left(\Delta + \frac{2m_0}{h^2} (E - U(\vec{r}))\right) \psi(\vec{r}) = \psi,$$

$$\Delta = (\nabla)^2, \quad \nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right).$$

и есть записанное стационарное уравнение.



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
 ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет»
 ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»
 ФГБОУ ВО «Ярославский государственный университет им. П.Г.Демидова»
 Российская Академия Наук
 ФГБУН «Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН»

Посвящается памяти профессора К.С. Краснова



X Всероссийская молодежная школа-конференция КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ: СТРУКТУРА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ

Иваново, 23-25 марта 2022 г.

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет»
ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический
университет»
ФГБОУ ВО «Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова»
Российская академия наук
ФГБУН «Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН»

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ:
СТРУКТУРА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ**

X Всероссийская молодежная школа-конференция

Иваново, 23-25 марта 2022 г.

СБОРНИК НАУЧНЫХ СТАТЕЙ

Иваново

Издательство «Ивановский государственный университет»

2022

УДК 544.18
ББК 24.511.2
К 321

Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул : X Всероссийская молодежная школа-конференция : сборник научных статей. – Иваново, 23–25 марта 2022 г. – Иваново : Иван. гос. ун-т, 2022. – 220 с.

ISBN 978-5-7807-1385-2

Издание представляет собой сборник научных статей, представленных в рамках X Всероссийской молодежной школы-конференции, посвященных квантово-химическим расчетам молекул органических и неорганических соединений.

Рассмотрены особенности геометрического и электронного строения соединений, взаимосвязи структуры и реакционной способности.

Издание адресовано студентам, аспирантам, научным и инженерно-техническим работникам, а также преподавателям соответствующих разделов химии.

*Печатается по решению редакционно-издательского совета
Ивановского государственного университета*

Ответственные за выпуск:

доктор химических наук, проф. **М. В. Клюев**
кандидат химических наук, доц. **Т. Г. Волкова**

ISBN 978-5-7807-1385-2

© ФГБОУ ВО «Ивановский
государственный университет», 2022

В этом году проводится юбилейная X Всероссийская молодежная школа-конференция "Квантово-химические расчеты: строение и реакционная способность органических и неорганических молекул".

Главными задачами школы являются обучение молодых исследователей современным подходам к решению задач, основанным на структурных представлениях в химии, ознакомление с наиболее востребованными квантово-химическими методами расчета физико-химических свойств, привитие молодым ученым навыков обмена научными знаниями и повышение мобильности студентов и аспирантов. Успешные исследования с привлечением квантово-химических расчетов проводятся во всех вузах города Иваново, а также в ИХР РАН.



Школа по квантовой химии, изначально запланированная как внутригородская в память о профессоре Константине Соломоновиче Краснове, положившем начало структурным исследованиям в г. Иваново, проводится с периодичностью один раз в два года и в настоящее время превратилась в мероприятие общероссийского масштаба. И будучи еще школой-семинаром, и став школой-конференцией, мероприятие неоднократно получало грантовую поддержку и РФФИ, и Фонда некоммерческих программ Дмитрия Зимина «Династия».

Ивановская школа-конференция по квантово-химическим расчетам стала популярной как среди молодых ученых, так и среди опытных исследователей, отчасти благодаря своему принципу «все слушают всех». Такой формат позволяет массово привлечь молодых ученых к выступлениям перед большой аудиторией, а присутствие на их докладах опытных ученых, активно участвующих в обсуждении представляемого молодыми докладчиками научного материала, помогает последним правильно осмыслить результаты своих работ и избежать в дальнейшем возможных ошибок, а также способствует расширению кругозора слушателей. Проведенные в г.Иваново предыдущие девять школ показали высокую эффективность такой формы обмена опытом и обучения молодых специалистов.

<i>Год</i>	<i>Название мероприятия</i>	<i>Место проведения</i>
2003	Школа-семинар «Квантово-химические расчеты: строение и реакционная способность органических и неорганических молекул»	<i>ИвГУ</i>
2005	II школа-семинар «Квантово-химические расчеты: строение и реакционная способность органических и неорганических молекул»	<i>ИГХТУ</i>
2007	III школа-семинар «Квантово-химические расчеты: строение и реакционная способность органических и неорганических молекул»	<i>ИвГУ</i>
2009	IV школа-семинар «Квантово-химические расчеты: строение и реакционная способность органических и неорганических молекул»	<i>ИГХТУ</i>
2011	V школа-семинар «Квантово-химические расчеты: строение и реакционная способность органических и неорганических молекул»	<i>ИвГУ</i>
2013	VI Всероссийская молодежная школа-конференция «Квантово-химические расчеты: строение и реакционная способность органических и неорганических молекул»	<i>ИГХТУ</i>
2015	VII Всероссийская молодежная школа-конференция «Квантово-химические расчеты: строение и реакционная способность органических и неорганических молекул»	<i>ИвГУ</i>
2017	VIII Всероссийская молодежная школа-конференция «Квантово-химические расчеты: строение и реакционная способность органических и неорганических молекул»	<i>ИГХТУ</i>
2018	IX Всероссийская молодежная школа-конференция «Квантово-химические расчеты: строение и реакционная способность органических и неорганических молекул»	<i>ИвГУ</i>
2022	X Всероссийская молодежная школа-конференция «Квантово-химические расчеты: строение и реакционная способность органических и неорганических молекул»	<i>ИвГУ</i>

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБЛАКОВ ЦИС- И ТРАНС-ИЗОМЕРОВ БИС-ВАЛИНАТА МЕДИ(II)

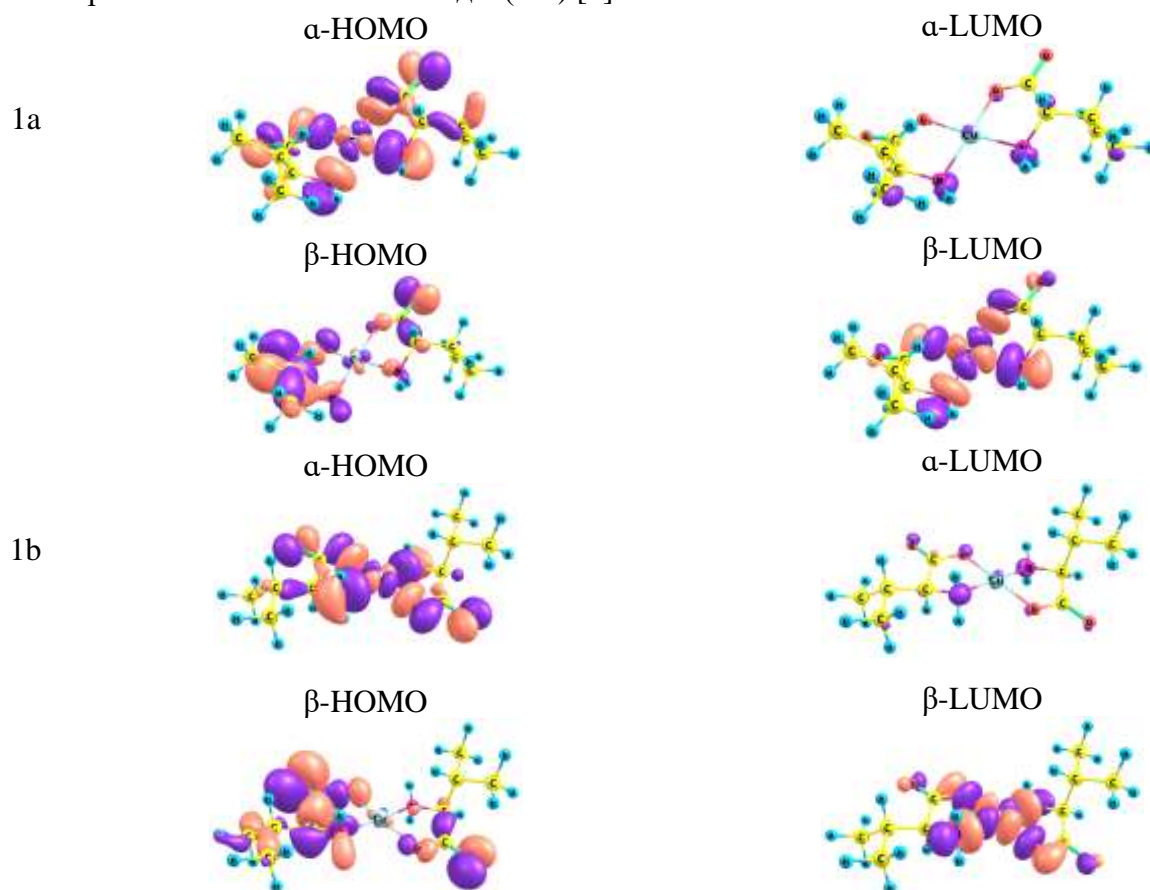
Абдуллин Я.Р., Абрамов И.А., Гизатов Р.Р.

Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

Известно, что комплексы Cu(II) с аминокислотами представляют собой геометрические *цис*- и *транс*-изомеры относительно плоско-квадратной конфигурации, состоящей из иона Cu(II) и хелатных колец амбидентантных лигандов [1-2]. Электронная структура подобных соединений и исследование переходов электронов молекулярных орбиталей НОМО-LUMO представляют собой важную и актуальную задачу.

В данной работе изучена энергия НОМО-LUMO для *цис*- и *транс*-изомеров комплекса [Cu(S-Val)₂] (1a,b) (функционал M06 в сочетании с базисным набором 6-311+G(d)).

Квантовохимические расчёты проводились на базе кластерного компьютера ИОХ с использованием программы Gaussian 09. Визуализация расчётов была проведена в среде Chemcraft 1.8. Для расчётов структуры бислигандных изомеров хелатных комплексов Cu^{II} с аминокислотами выбрана самая энергетически выгодная конформация: аксиально-экваториальное положение лигандов(AE).[3]



1. T.V. Berestova, S.L. Khursan, A.G. Mustafin, J. Spectrochim. Acta A 229 (2020) 117950.

2. T.V. Berestova, R.R. Gizatov, M.N. Galimov, A.G. Mustafin, J. Mol. Struct. 1236 (2021) 130303.

3. Markovic M., Judas N., Sabolovic J. Combined Experimental and Computational Study of cis-trans Isomerism in Bis(1-valinato)copper(II) // Inorg. Chem. 2011. 50. 8. P. 3632-3644.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ОРБИТАЛЕЙ НОМО-LUMO ДЛЯ БИДЕНТАНТНЫХ АМИНОКИСЛОТНЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА (II)

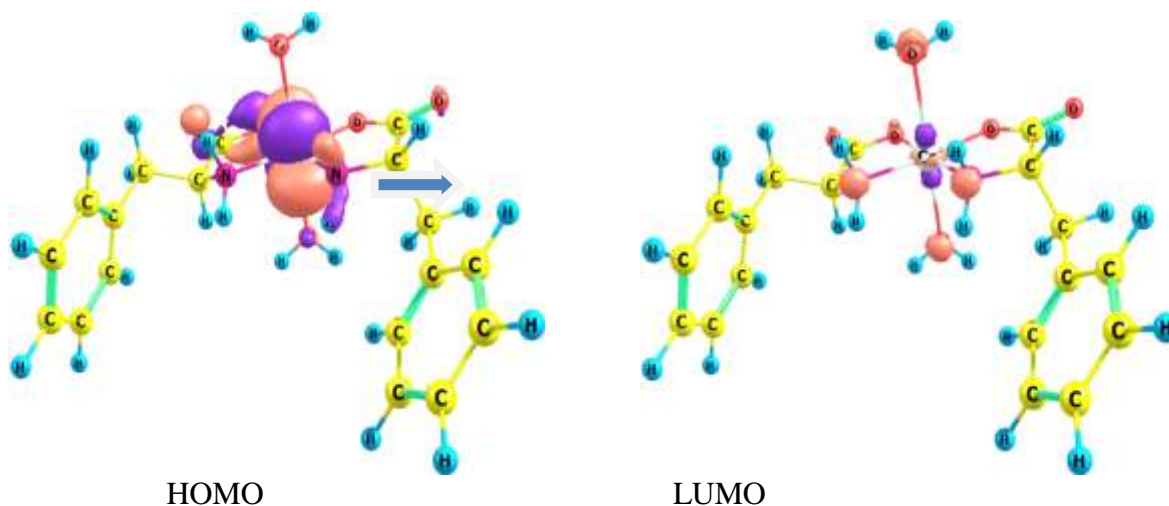
Абрамов И.А., Абдуллин Я.Р., Гизатов Р.Р.

Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

Аминокислотные хелатные комплексы Co^{II} представляют собой интерес в качестве основы для получения биологически активных веществ (БАВ), позволяющих повышать биодоступность d-элемента кобальта и снизить его токсическое действие в организме.

В данной работе представлены результаты по изучению энергии НОМО -LUMO *цис*- и *транс*-изомеров комплекса $[\text{Co}(\text{S-phe})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (1а,б).

Теоретическое моделирование комплексов Co^{II} с *S*-фенилаланином проводили с использованием теории функционала плотности. Был использован функционал M06 в сочетании с поляризационным базисным набором тройного валентного расщепления, дополненного набором *sp*-диффузных функций – 6-311+G(d) с учетом диэлектрической континуальной среды, создаваемой молекулами воды. Для расчетов энергетических параметров структурных изомеров $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{bL})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ выбрана наиболее энергетически выгодная конформационная модель расположения лигандов относительно друг друга [1-2].



Анализ орбиталей позволяет сделать вывод о характере спектральных переходов. Например, для *цис*-изомера 1а, возможен переход электронной плотности иона Co^{II} на орбиталь $3d_{z^2}$, а также на донорные лиганды (NH_2 и H_2O). Исходя из расчетных значений, можно сделать вывод о том, что большим потенциалом ионизации, большим сродством к электрону, большей жесткостью, большей электроотрицательностью и электрофильностью обладает *цис*-изомер $\Delta E_{1a}=4.94$. *Транс*-изомер 1б является более устойчивым к переходам электронов $\Delta E_{1b}=5.38$, что является причиной его большей стабильности.

1. T.V. Berestova, S.L. Khursan, A.G. Mustafin, J. Spectrochim. Acta A 229 (2020) 117950.
2. T.V. Berestova, R.R. Gizatov, M.N. Galimov, A.G. Mustafin, J. Mol. Struct. 1236 (2021) 130303.

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНЕРГИИ НОМО-LUMO ДЛЯ ЦИС- И ТРАНС-ИЗОМЕРОВ КОМПЛЕКСА [Co(S-Val)₂(H₂O)₂]

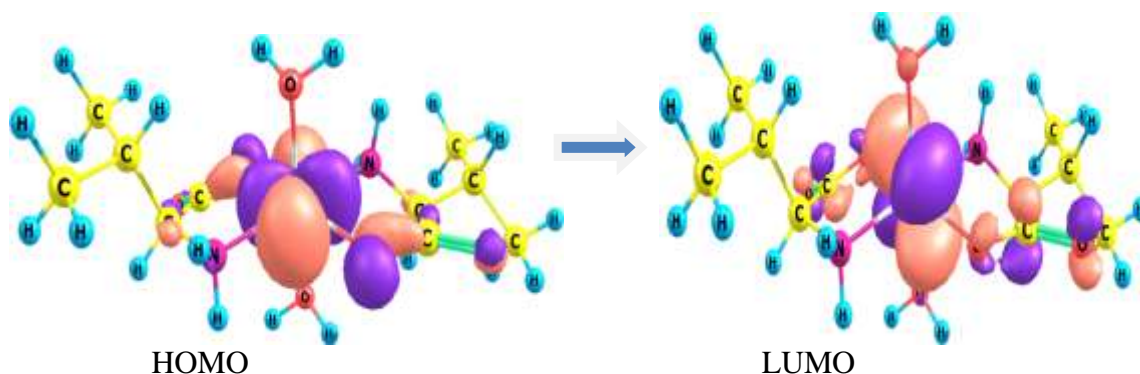
Абрамов И.А., Абдуллин Я.Р., Гизатов Р.Р.

Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

Кобальт является необходимым микроэлементом для нормального функционирования организма: участвует в кроветворении, синтезе нуклеиновых кислот, мышечных белков, поддерживает дыхание. В связи с этим исследование новых аминокислотных комплексов, с целью снижения токсичности кобальта – актуальный вопрос.

В данной работе представлены результаты по изучению энергии НОМО -LUMO *цис*- и *транс*-изомеров комплекса [Co(S-val)₂(H₂O)₂] (1а,б).

Теоретическое моделирование комплексов Co^{II} с S-валином проводили с использованием теории функционала плотности. Был использован функционал M06 в сочетании с поляризационным базисным набором тройного валентного расщепления, дополненного набором sp-диффузных функций – 6-311+G(d) с учетом диэлектрической континуальной среды, создаваемой молекулами воды. Для расчетов энергетических параметров структурных изомеров [Co^{II}(^bL)₂(H₂O)₂] выбрана наиболее энергетически выгодная конформационная модель расположения лигандов относительно друг друга [1-2].



Проанализировав орбитали сделали вывод о характере спектральных переходов. Так, например, для *транс*-изомера 1б характерен переход электронной плотности иона кобальта на орбиталь 3d₂₂ и донорные лиганды.

Значение энергий орбиталей НОМО и LUMO дает возможность рассчитать ряд квантовохимических параметров иона кобальта, определяющих его свойства. Так, проанализировав значения, мы сделали вывод о том, что для комплексов [Co(Val)₂(H₂O)₂] с α -спином кобальта ($\Delta E_{1a}=5.387$, $\Delta E_{16}=5.332$) большим потенциалом ионизации, сродством к электрону, большей жесткостью, электроотрицательностью и электрофильностью обладает атом кобальта в *цис*-изомерах, а для β -спина кобальта ($\Delta E_{1a}=4.972$, $\Delta E_{16}=4.938$) большим потенциалом ионизации, сродством к электрону, большей электроотрицательностью и электрофильностью обладает *транс*-изомер, но большей жесткостью *цис*-изомер.

1. T.V. Berestova, S.L. Khursan, A.G. Mustafin, J. Spectrochim. Acta A 229 (2020) 117950.
2. T.V. Berestova, R.R. Gizatov, M.N. Galimov, A.G. Mustafin, J. Mol. Struct. 1236 (2021) 130303.

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ *N*-ФЕНИЛ-3-ВИНИЛ-4-ЭТИЛПИРРОЛА ИЗ АНИЛИНА И АЦЕТИЛЕНА В СУПЕРОСНОВНОЙ СРЕДЕ $\text{KO}^t\text{Bu}/\text{DMSO}$

Абсалям Д.З., Витковская Н.М.

Иркутский государственный университет
Лаборатория квантовохимического моделирования молекулярных систем

Открытая недавно одnoreакторная сборка из одной молекулы анилина и четырёх молекул ацетилена в суперосновной среде $\text{KO}^t\text{Bu}/\text{DMSO}$ позволила легко (80°C , 1 час) получать *N*-фенил-3-винил-4-этилпиррол с выходами до 20% (схема 1). [1] Подобные 3-винил-4-алкилпирролы являются ключевыми строительными блоками хлорофилла растений и гема живых существ. Также 2,5-незамещённые пирролы представляются перспективными для синтеза биологически активных соединений. [2,3] Однако, выходы *N*-фенил-3-винил-4-этилпиррола в суперосновной среде очень низкие.

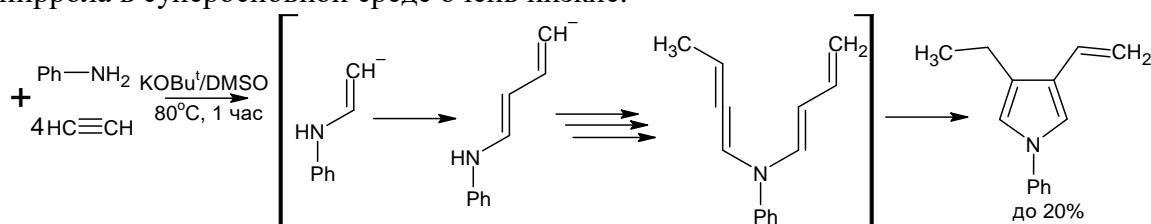


Схема 1. Механизм образования *N*-фенил-3-винил-4-этилпиррола в суперосновной среде $\text{KO}^t\text{Bu}/\text{DMSO}$ [1]

Высокая основность среды позволяет ацетилену выступать не только в роли электрофила (нуклеофильное присоединение по тройной $\text{C}\equiv\text{C}$ связи ацетилена), но и в роли нуклеофила (нуклеофильное присоединение этинид-иона по кратным связям). Такая двойственная природа ацетилена в суперосновной среде сделала возможным синтез большого количества биологически активных и фармацевтически важных соединений. [4]

В своей работе [1] Шмидт Е.Ю. и соавторы предполагают, что сборка *N*-фенил-3-винил-4-этилпиррола из ацетилена и анилина в суперосновной среде будет осуществляться через реакцию последовательного присоединения нуклеофилов к молекулам ацетилена с образованием интермедиата *N*-(бута-1,3-диен-1-ил)-*N*-(бута-1,2-диен-1-ил)анилина (схема 1). Однако, этот интермедиат не был выделен экспериментально. [1]

Экспериментальное исследование механизма такой каскадной одnoreакторной сборки затруднительно из-за большого количества химических процессов и их высоких скоростей. В то же время, уже зарекомендовав себя в большом количестве исследований реакций ацетилена в суперосновных средах [5–8], квантовохимическое моделирование является перспективным инструментом изучения механизма сборки *N*-фенил-3-винил-4-этилпиррола из анилина и ацетилена в среде $\text{KO}^t\text{Bu}/\text{DMSO}$.

В рамках квантовохимического подхода B2PLYP/6-311+G**//B3LYP/6-31+G* проведено изучение механизма одnoreакторной сборки *N*-фенил-3-винил-4-этилпиррола из одной молекулы анилина и четырёх молекул ацетилена в суперосновной среде $\text{KO}^t\text{Bu}/\text{DMSO}$ в рамках моделей реакционного центра различной сложности. Изучение реакционного центра супероснований $\text{KOH}(\text{O}^t\text{Bu})/\text{DMSO}$ показало, что ближайший координационный слой недиссоциированной молекулы $\text{KOH}(\text{O}^t\text{Bu})$ [5] включает в себя пять молекул DMSO, где вокруг катиона K^+ формируется атомами кислорода пяти молекул DMSO и гидроксид-ион псевдооктаэдрическое окружение [9–11]. Химические реакции осуществляются именно на периферии этой сольватной оболочки. Пентасольватная модель, представленная комплексами $\text{KOH}(\text{O}^t\text{Bu})\cdot 5\text{DMSO}$, получила название PENTA_{GAS}. Эта модель описывает все неспецифические взаимодействия суперосновного реакционного

центра недиссоциированной молекулы KOH или KOBu^t и молекул растворителя DMSO с реакционной системы. В анионной модели ANION_{GAS} не рассматривается влияние катионного центра и его ближайшего окружения, а предполагается существование несвязанного аниона [12].

Первыми возможными взаимодействиями в системе PhNH₂/HCCH в среде KOBu^t/DMSO являются реакции нуклеофильного присоединения анионов PhNH⁻ (винилирование анилина) и HCCH⁻ (винилирование ацетилена) по тройной связи C≡C ацетилена (схема 2).

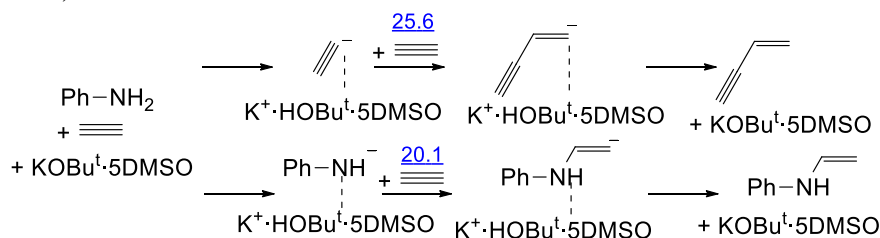


Схема 2. Схема первых возможных взаимодействий в системе PhNH₂/HCCH, модель PENTA_{GAS}. Синим цветом указаны барьеры активации ΔG^\ddagger , в ккал/моль

Показано, что реакция винилирования анилина осуществляется с меньшим барьером активации, чем реакция винилирования ацетилена на $\Delta G^\ddagger = 5.5$ ккал/моль (PENTA_{GAS}). Механизмы реакции образования *N*-фенил-3-винил-4-этилпиррола, начинающиеся с винилирования анилина, имели высокие барьеры активации промежуточных стадий, превышающие $\Delta G^\ddagger \geq 35$ ккал/моль, которые не преодолимы в условиях эксперимента. Поэтому, в работе рассмотрен механизм образования *N*-фенил-3-винил-4-этилпиррола, начинающийся с реакции винилирования ацетилена, в котором отсутствуют высокие барьеры активации (рисунок 1, схема 3).

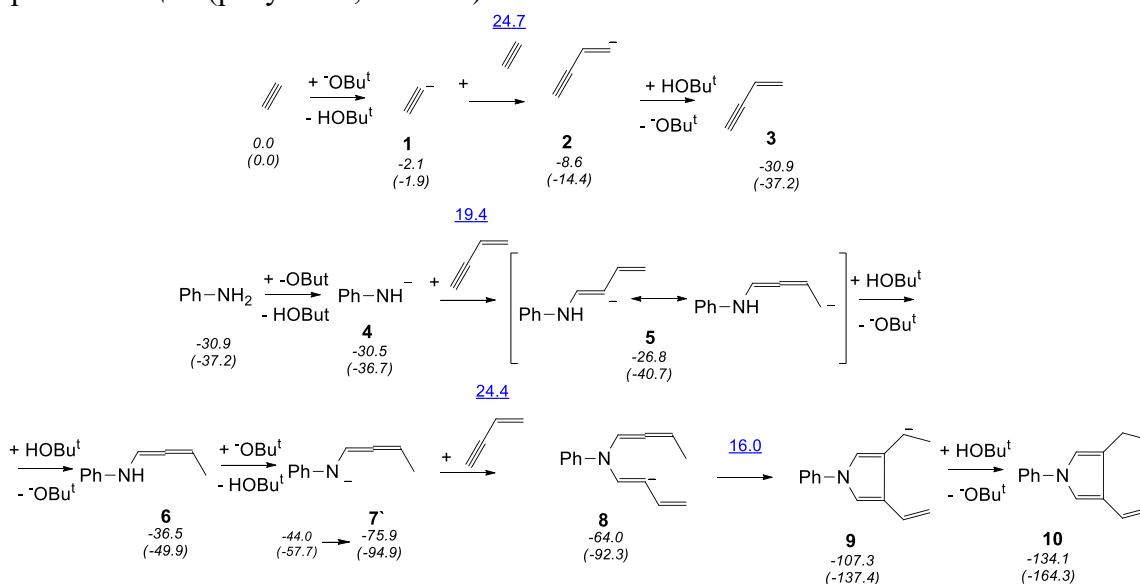


Схема 3. Схема реакции образования пиррола при винилировании ацетилена. Синим цветом указаны барьеры активации ΔG^\ddagger , под структурами указаны их термодинамические характеристики $\Delta G(\Delta H)$ в ккал/моль

Барьер активации винилирования ацетилена, полученный в рамках модели ANION_{GAS}, составляет $\Delta G^\ddagger = 24.7$ ккал/моль, что хорошо воспроизводит результаты, полученные в модели PENTA_{GAS}. Ранее мы неоднократно демонстрировали на реакциях ацетилена в суперосновных средах надежность менее ресурсозатратной модели ANION_{GAS}. [5,10,13] Дальнейшие исследования проведены с использованием модели ANION_{GAS}. Образование винулацетилена **3** значительно понижает энергию системы, $\Delta G = -30.9$ ккал/моль (рисунок

1). Присоединение аниона анилина по тройной $C\equiv C$ связи винилацетилена осуществляется через переходное состояние $TS_{4\rightarrow 5}$ с барьером активации $\Delta G^\ddagger = 19.4$ ккал/моль (отсчитано от **3** как наиболее устойчивого состояния системы). Образуется анион **5** с повышением энергии системы ($\Delta G = -26.8$ ккал/моль), который за счёт распределения электронной плотности может протонироваться как по терминальному, так по интернальному атомам углерода (рисунок 1, схема 3).

При исследовании механизма образования пиррола через структуру **11** найденные барьеры активации превысили $\Delta G^\ddagger \geq 35$ ккал/моль. Поэтому дальнейшие расчеты проводились с алленовой формой **6**. Ранее показано, что частов суперосновных средах образование тех или иных продуктов осуществляется именно через алленовые структуры. [7] Кроме того, образование пиррольного ядра **10** из алленовой структуры происходит сразу после циклизации без каких-либо миграций кратных связей (схема 3).

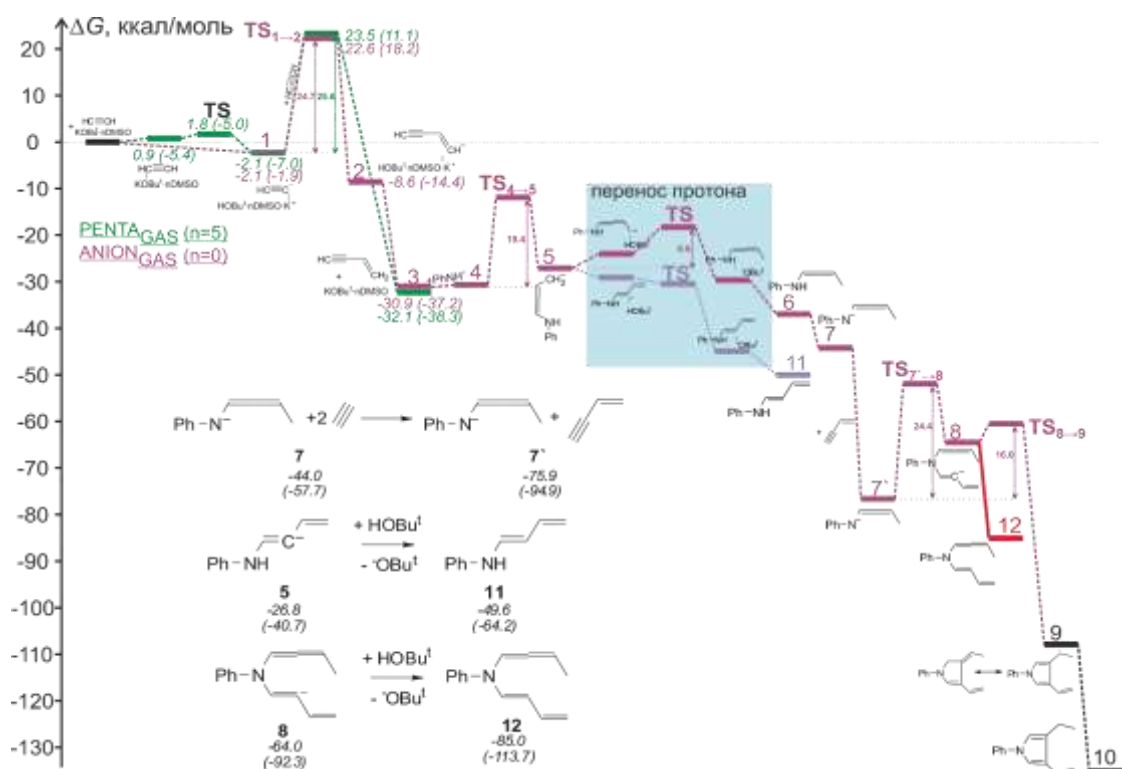


Рис.1. Сечение ППЭ образования пиррола, полученное в рамках модели ANION_{GAS}

Депротонирование *N*-(бута-1,2-диен-1-ил)анилина **6** по атому азота с образованием бута-1,2-диен-1-ил(фенил)амида **7** уменьшает энергию системы до $\Delta G = -44.0$ ккал/моль (рисунок 1). Синтез очередной молекулы винилацетилена и образование комплекса винилацетилена с бута-1,2-диен-1-ил(фенил)амидом **7** суммарно приводит к значительному понижению энергии системы, $\Delta G = -75.9$ ккал/моль.

Нуклеофильное присоединение *N*-аниона по тройной $C\equiv C$ связи винилацетилена осуществляется через переходное состояние $TS_{7\rightarrow 8}$ с барьером активации $\Delta G^\ddagger = 24.4$ ккал/моль, в результате чего образуется 1-(бута-1,2-диен-1-ил(фенил)амино)бута-1,3-диен-2-ид **8**, $\Delta G = -64.0$ ккал/моль. Структура **8** через переходное состояние $TS_{8\rightarrow 9}$ легко ($\Delta G^\ddagger = 16.0$ ккал/моль) циклизуется в устойчивый анион **9**, протонирование которого приводит к целевому *N*-фенил-3-винил-4-этил-пирролу **10**, $\Delta G = -134.1$ ккал/моль.

По ходу реакции возможно образование термодинамически устойчивых двух нейтральных соединений. Протонирование **5** по интернальному атому углерода приводит к образованию *N*-(бута-1,3-диен-1-ил)анилина **11**, который устойчивее *N*-(бута-1,2-диен-1-ил)анилина **6** на $\Delta\Delta G = -13.1$ ккал/моль. После протонирования **8** по интернальному атому

образуется термодинамически устойчивый *N*-(бута-1,2-диен-1-ил)-*N*-(бута-1,3-диен-1-ил)анилина **12**, $\Delta G = -85.0$ ккал/моль.

Лимитирующими в рассмотренном механизме образования *N*-фенил-3-винил-4-этилпиррола являются два элементарных акта: винилирование ацетилена $\text{TS}_{1\rightarrow 2}$ ($\Delta G^\ddagger = 24.7$ ккал/моль в модели ANION_{GAS} или $\Delta G^\ddagger = 25.6$ ккал/моль в более полной модели PENTA_{GAS}) и присоединение второй молекулы винилацетилена $\text{TS}_{7\rightarrow 8}$ ($\Delta G^\ddagger = 24.4$ ккал/моль).

Исследование механизма образования *N*-фенил-3-винил-4-этилпиррола позволило выявить возможные причины невысоких выходов этого продукта (20%), которые связаны с высоким активационным барьером $\text{TS}_{1\rightarrow 2}$ винилирования ацетилена ацетиленом, наряду с кинетически более предпочтительной реакцией винилирования анилина, а так же с образованием побочных термодинамически стабильных структур **11** и **12**, которые могут приводить к другим продуктам реакции.

Данное исследование выполнено при поддержке гранта Министерства науки и высшего образования №FZZE–2020–0025.

1. Schmidt E.Y. et al. Multimolecular self-organization of acetylene and arylamines into 1-aryl-3-ethyl-4-vinylpyrroles in the KOBut/DMSO system // *Mendeleev Commun.* 2020. Vol. 30, № 3. P. 315–317.

2. Battersby A.R. Nature's pathways to the pigments of life // *Nat. Prod. Rep.* 1987. Vol. 4. P. 77.

3. Robben U., Lindner I., Gärtner W. New Open-Chain Tetrapyrroles as Chromophores in the Plant Photoreceptor Phytochrome // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. Vol. 130, № 34. P. 11303–11311.

4. Trofimov B.A., Schmidt E.Y. Acetylenes in the Superbase-Promoted Assembly of Carbocycles and Heterocycles // *Acc. Chem. Res.* 2018. Vol. 51, № 5. P. 1117–1130.

5. Vitkovskaya N.M. et al. Quantum-chemical models of KOH(KOBut)/DMSO superbasic systems and mechanisms of base-promoted acetylene reactions // *Int. J. Quantum Chem.* 2020. Vol. 120, № 9. P. 1–12.

6. Bidusenko I.A. et al. Head-to-Tail Dimerization of 4-Fluoroacetophenone in the KOH/DMSO Superbase Suspension and Related SNAr Reaction // *European J. Org. Chem.* 2020. Vol. 2020, № 23. P. 3480–3485.

7. Vitkovskaya N.M. et al. Self-Assembly of *N*-Phenyl-2,5-dimethylpyrrole from Acetylene and Aniline in KOH/DMSO and KOBut/DMSO Superbase Systems: A Quantum-Chemical Insight // *J. Org. Chem.* 2020. Vol. 85, № 16. P. 10617–10627.

8. Orel V.B. et al. Quantum chemical comparison of ethynylation and C-vinylation routes in superbase catalyzed reaction of acetylenes with imines // *Mendeleev Commun. Elsevier Srl*, 2019. Vol. 29, № 6. P. 622–624.

9. Vitkovskaya N.M. et al. Exploring acetylene chemistry in superbasic media: A theoretical study of the effect of water on vinylation and ethynylation reactions with acetylene in KOH/DMSO and NaOH/DMSO systems // *J. Phys. Org. Chem.* 2017. Vol. 30, № 8. P. e3669.

10. Orel V.B. et al. Transition-Metal-Free C-Vinylation of Ketones with Acetylenes: A Quantum-Chemical Rationalization of Similarities and Differences in Catalysis by Superbases MOH/DMSO and *t* BuOM/DMSO (M = Na, K) // *J. Org. Chem.* 2018. Vol. 83, № 7. P. 3719–3726.

11. Kobaychev V.B. et al. Alkyl and arylketone reactions with phenylacetylene promoted by KOH—DMSO superbase: a quantum chemical study // *Russ. Chem. Bull.* 2015. Vol. 64, № 3. P. 518–524.

12. Трофимов Б.А. Фундаментальные исследования. Химические науки/Реакции ацетилена в суперосновных средах. 1977. 174–178 p.

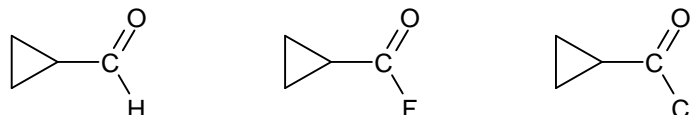
13. Vitkovskaya N.M. et al. Two classes of heterocycles – 6,8-dioxabicyclo[3.2.1]octanes and cyclopentenols from the same reagents: a quantum-chemical comparison of mechanism. // *Int. J. Quantum Chem.* 2018.

ОСОБЕННОСТИ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ В МОЛЕКУЛАХ С ЦИКЛОПРОПАНОВЫМ КОЛЬЦОМ

Акимов Г.А., Степин С.С., Батаев В.А., Годунов И.А.

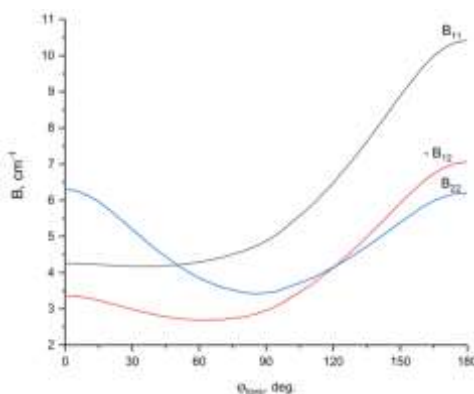
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Неэмпирическим методом квантовой химии MP2/cc-pVTZ изучено строение и конформационная динамика трех молекул в основном электронном состоянии, содержащих циклопропановый фрагмент: циклопропанкарбальдегида, фторангирида и хлорангирида циклопропанкарбоновой кислоты.



Все эти молекулы существуют в виде двух конформеров — *цис* и *транс*, отвечающих разной ориентации заместителя, связанного с циклопропановым кольцом. Для каждого из конформеров рассчитаны равновесные геометрические параметры, получены гармонические колебательные частоты, оценены барьеры внутреннего вращения. Полученные результаты удовлетворительно согласуются с имеющимися в литературе экспериментальными данными.

При изучении формы поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) молекул особое внимание уделено свойствам сечений по нежесткой колебательной координате, отвечающей внутреннему вращению. Построенные сечения были использованы для решения вариационным методом серии ангармонических квантово-механических колебательных задач. Анализ формы сечений ППЭ показывает, что внутреннее вращение хорошо отделено от других молекулярных колебаний. Однако анализ кинетической части уравнения Шредингера, используемого для решения колебательной задачи, показывает, что внутреннее вращение может быть связано с низкочастотным деформационным колебанием заместителя. О такой связи можно судить на основании анализа изменения кинематических факторов B_{ij} в двумерной задаче, учитывающей два колебания: внутреннее вращение и антисимметричное деформационное колебание заместителя. На рисунке ниже для молекулы циклопропанкарбальдегида приведены кривые зависимости B_{ij} от угла внутреннего вращения φ_{tors} .



Из рисунка видно, что эта зависимость по-разному проявляется в *цис* ($\varphi_{tors} = 0^\circ$) и *транс* ($\varphi_{tors} = 180^\circ$) конформерах. В работе выполнен анализ взаимосвязи вращения трех разных заместителей (CHO, CFO и CClO) с их неплоским антисимметричным колебанием в *цис* и *транс* конформерах молекул.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00463, <https://rscf.ru/project/22-23-00463/>.

ОСОБЕННОСТИ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ O··H–O В ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ АМИНОКИСЛОТАХ

Аликулова И.М.¹, Волкова Т.Г.¹, Таланова И.О.²

¹Ивановский государственный университет

²Ивановская государственная медицинская академия

Интерес к трехмерной организации молекулярных кристаллов аминокислот (АК) традиционно высок, что может быть связано с наличием в них подвижной трехмерной сети водородных связей (Н-связей).

Кристаллические структуры гидроксилсодержащих АК были изучены методом рентгенографии [1-4]. Элементарная ячейка аминокислот является орторомбической, пространственной группой $P2_12_12_1$ и содержит четыре молекулы. Кристаллическая структура стабилизируется через трехмерную сеть водородных связей.

В настоящей работе исследована природа Н-связей в молекулярных кристаллах, которую образуют гидроксигруппы серина и тирозина. Модели димеров этих аминокислот построены на основе результатов рентгеноструктурных исследований, содержащихся в Кембриджской кристаллографической базе данных [5]. Расчеты структур проведены с помощью метода DFT с использованием функционала B97D с базисами 6-31++G** в программе Gaussian03 [6]. Также выполнен NBO анализ и определены энергетические характеристики водородных связей в молекулах. Визуализация результатов проведена в программе ChemCraft [7].

Особенностью кристаллической структуры гидроксилсодержащих АК является существование разного количества водородных связей, образуемых аминокислотами в кристалле (рис.1): по восемь Н-связей в серине и тирозине (шесть связей N–H···O и две O–H···O), в молекулярном кристалле треонина их шесть (четыре связи N–H···O и две O–H···O).

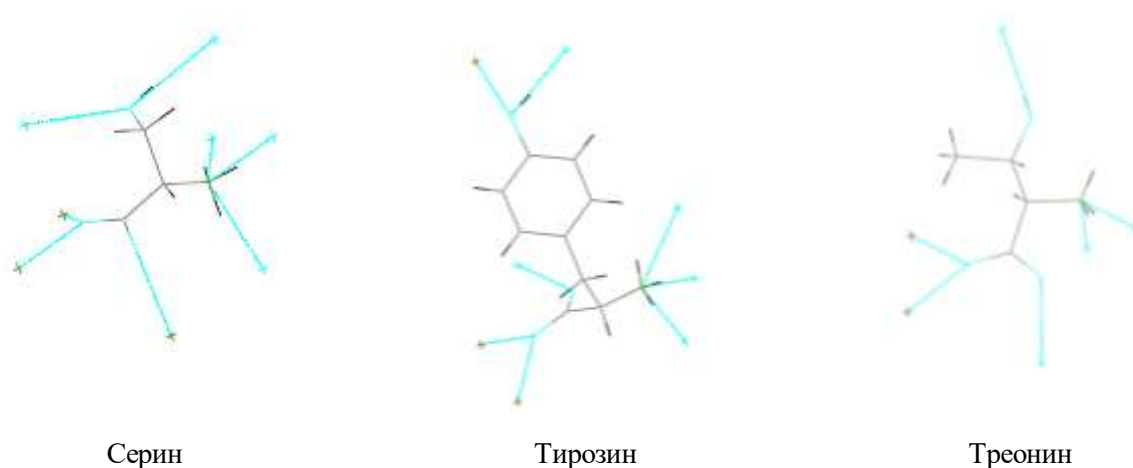


Рис.1. Система водородных связей в молекулярных кристаллах гидроксилсодержащих аминокислот

Для характеристики водородной связи чаще всего используют геометрический и энергетический параметры [8]. В NBO анализе – это понижение энергии стабилизация Н-связи и перенос заряда. При образовании водородной связи значение перенесенного заряда должно превышать 0.01 ат. ед. [9].

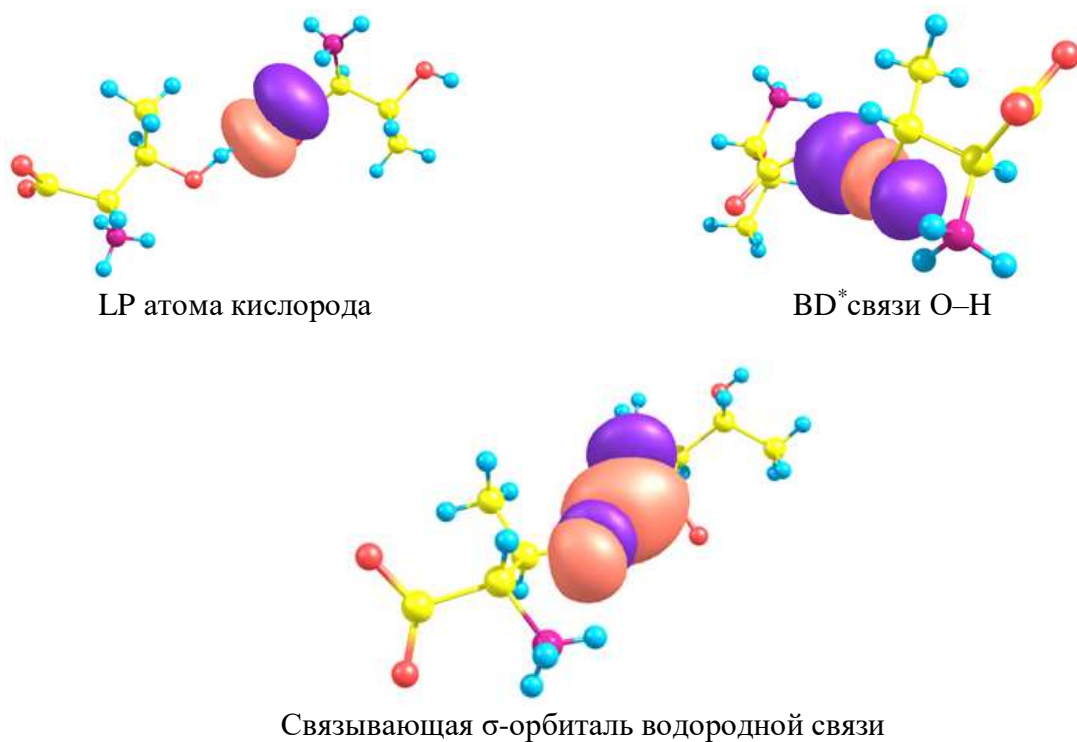


Рис.2. Взаимодействие орбиталей при образовании водородной связи O \cdots H–O в треонине

По данным NBO анализа водородная связь O \cdots H–O в исследуемых аминокислотах образована одинаково – при взаимодействии гибридной NBO неподеленной пары (LP) атома кислорода и разрыхляющей σ^* -NBO связи O–H (BD*) (рис.2)[10,11].

Таблица

Энергия стабилизация водородной связи O \cdots H–O и величина переноса заряда

Водородная связь O \cdots H–O	$E_{\text{стаб}}$, ккал\моль	$q_{\text{ст}}$
<p>Серин</p>	6.19	0.014
<p>Тирозин</p>	13.95	0.033
<p>Треонин</p>	13.65	0.032

Энергетические характеристики Н-связей представлены в таблице. Из данных видно, что энергии стабилизации водородной связи в тирозине и треонине близки и составляют 13,95 и 13,65 ккал/моль соответственно. Величина переноса заряда равна, что свидетельствует о существовании Н-связи средней силы между группами $-\text{COO}^-$ и $-\text{OH}$ в данных аминокислотах. В серине водородная связь является более слабой. Об этом свидетельствуют величины энергии стабилизации и переноса заряда, которые составляют 6,19 ккал/моль и 0,014 соответственно.

Таким образом, водородные связи гидроксогрупп в молекулярных кристаллах треонина, серина и тирозина имеют одинаковый механизм образования, но значительно отличаются по энергии.

1. Mostad A., Nissen H.M., Romming C. Crystal structure of L-tyrosine// *Acta chemical scandinavica*. 1972. Vol.26. P. 3819-3833.

2. Boldyreva E.V., Kolesnik E.N., Drebuschak T.N., Ahsbals H., Beukes J.A., Weber H.-P. A comparative study of the anisotropy of lattice strain induced in the crystals of L-serine by cooling to 100 K or by increasing pressure up to 4.4 GPa // *Z. Kristallogr.* 2005. Vol. 220. P. 58-65.

3. Janczak J., Zobel D., Luger P. L-Threonine at 12 K // *Acta. Cryst.* 1997. C53. P. 1901-1904.

4. Shoemaker D.P., Donohue J., Schomaker V., Corey R.B. The Crystal Structure of L-Threonine // *J. Am. Chem. Soc.* 1950. Vol. 72. P. 2328-2349.

5. Кембриджская кристаллографическая база данных, Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC): <http://www.ccdc.com.ac.uk>.

6. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery Jr. J.A., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A. Program package Gaussian 03, Revision B.04. Gaussian Inc: Pittsburgh, PA. 2003. 43.

7. Zhurko G.A., Zhurko D.A.. Chemcraft v. 1.4 beta. Available at: <http://www.chemcraftprog.com>.

8. Grabowski S.J. Hydrogen bonding – New insights // Springer: Dordrecht, NL. 2006. 520p.

9. Weinhold F. Nature of H-bonding in clusters, liquids, and enzymes: an ab initio, natural bond orbital perspective // *J. Mol. Struct. (Theochem)*. 1997. Vol.398-399, No.1. P.181.

10. Volkova T.G., Talanova I.O., Abdukhalimova Iroda Mamirjon kizi Hydrogen bonds in molecular crystals alanine and tyrosine: NBO analysis // *Butlerov Communications*. 2020. Vol.64, No.10. P.1-6.

11. Волкова Т.Г., Таланова И.О., Абдухалимова И.М. Водородные связи в молекулярных кристаллах серина: метод Морокумы и NBO анализ // *Бутлеровские сообщения*. 2021. Т. 66, № 6. С. 15-20.

ПОСТРОЕНИЕ СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКОЙ АНГАРМОНИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ИК СПЕКТРА 2-БЕНЗИЛФЕНОЛА

Бабков Л.М.¹, Москвитин М.Д.¹, Давыдова Н.А.², Баран Я.³

¹Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

²Институт физики НАН Украины, Киев, Украина

³ Институт исследования низких температур и структуры ПАН, Вроцлав, Польша

2-бензилфенол ($C_{13}H_{12}O$), относящийся к классу одноатомных спиртов, обладает рядом уникальных физико-химическим свойств, благодаря которым на протяжении ряда лет является объектом теоретических и экспериментальных исследований, предмет которых весьма разнообразен. Его вводят в состав супрамолекулярных ансамблей, с помощью которых распознают цезий [1]: эксперименты по экстракции показывают, что 2-бензилфенол является эффективным и селективным экстрагентом Cs^+ , что позволяет эффективно использовать его при очистке ядерных отходов. Структура и ИК спектры 2-бензилфенола комплексно (теория, эксперимент) исследовались в работе [2]: авторами проведен конформационный анализ и установлено, что в твердокристаллической (ТК) фазе конформация молекулы 2-бензил-фенола соответствует одному из четырех минимумов потенциальной энергии, предсказанных неэмпирическими квантово-химическими расчетами для изолированной молекулы. В работе [3] экспериментально, методом колебательной ИК спектроскопии, исследованы кристаллический полиморфизм и водородная связь в 2-бензилфеноле.

В настоящем сообщении обсуждаются результаты решения задачи построения структурно-динамической модели конформера молекулы 2-бензилфенола в гармоническом и, впервые, в ангармоническом приближениях. Целью проведенных исследований стала оптимизация результатов моделирования и интерпретация на их основе его измеренного ИК спектра. Исследования носили комплексный характер и основывались на методах квантовой химии и колебательной ИК спектроскопии (эксперимент, теория).

ИК спектр 2-бензилфенола в стабильной ТК фазе измерен в области $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$ при температуре 11 К на Фурье-спектрометре модели IFS-88 фирмы Bruker с разрешением 2 см^{-1} . В расчетах использован метод теории функционала плотности, ТФП, B3LYP/6-31G(d) [4, 5], реализованный в программных пакетах GAUSSIAN [6].



Рис. 1. Строение конформера молекулы 2-бензилфенола

Минимизирована энергия, оптимизирована геометрия, вычислены механические (силовые постоянные) и электрооптические (дипольный момент) параметры наиболее устойчивого конформера молекулы, рассчитаны частоты и формы его нормальных колебаний и их интенсивности в ИК спектре.

Энергия конформера молекулы составила $-577,831463$ Хартри, и совпала с ее значением для конформера 1 (K1) из [2]. Строение конформера молекулы, соответствующее этой энергии приведено на рис.1. Его геометрические параметры представлены в таблице 1 и согласуются с данными работы [2], полученными тем же методом: ТФП ВЗLYP/6-31G(d). Дипольный момент равен 1,27 Дебая.

Таблица 1.

Рассчитанные длины связей (Å) конформера 1 2-бензилфенола

Связь	К	K1[2]	эксп. *	Связь	К	K1[2]	эксп. *
O1-H1	0,970			C12-C13	1,524	1,524	1,522
O1-C1	1,373	1,373	1,390	C11-C13	1,514	1,514	1,510
C1-C2	1,396	1,396	1,390	C10-C9	1,396	1,401	1,387
C2-C3	1,396	1,395	1,390	C9-C8	1,396	1,396	1,376
C3-C4	1,393	1,393	1,388	C8-C7	1,396	1,396	1,380
C4-C5	1,399	1,398	1,394	C7-C6	1,396	1,396	1,384
C5-C12	1,396	1,397	1,399	C6-C11	1,401	1,396	1,393
C12-C1	1,408	1,407	1,400	C11-C10	1,401	1,401	1,486

* данные взяты из [2]

В ИК спектрах 2-бензилфенола отражены особенности его структуры и динамики, в частности, ангармонизм колебаний. Проведен анализ измеренного и рассчитанных ИК спектров 2-бензилфенола. Измеренный в стабильной ТК фазе в области $400-4000\text{ см}^{-1}$ ИК спектр (1) и рассчитанные в гармоническом (2) и ангармоническом (3) приближениях ИК спектры

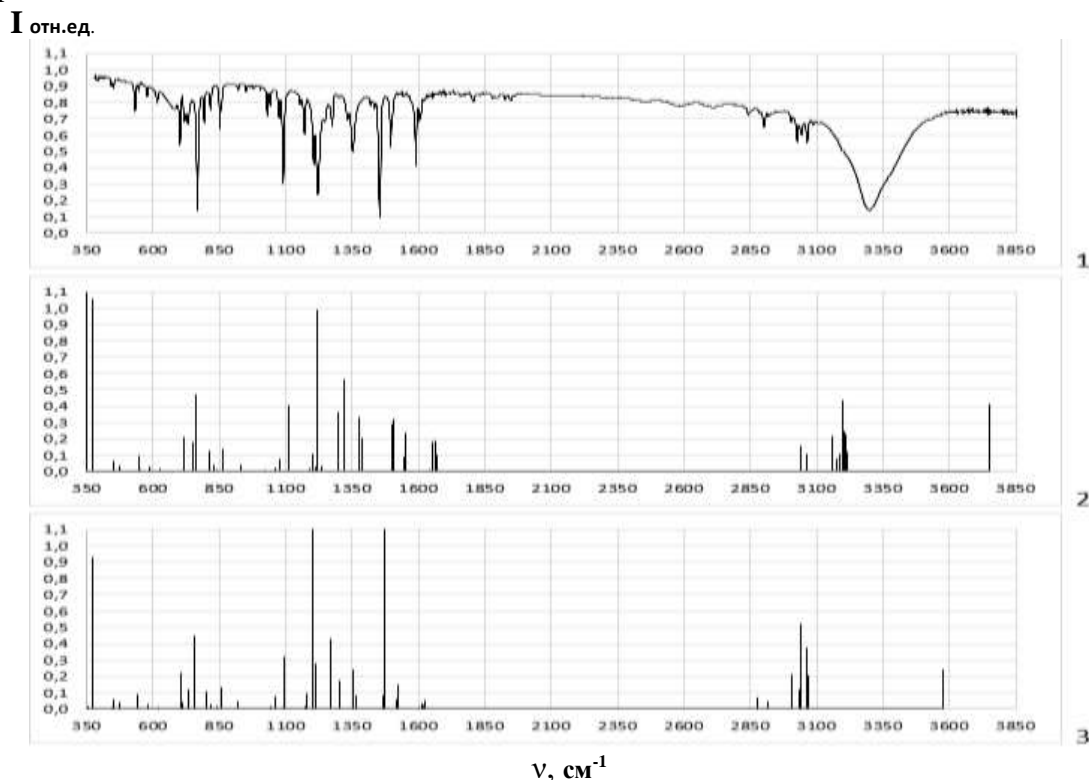


Рис. 2. Измеренный -1и рассчитанные -2, 3 ИК спектры 2-бензилфенола

2-бензилфенола приведены на рис. 2. Их предварительный анализ указывает в целом, как и ожидалось, на значительное улучшение согласия измеренного спектра с рассчитанным при

учете механического ангармонизма колебаний. На рис.3 приведены в качестве иллюстрации две области спектра: 2850-3250 и 1100-1600 cm^{-1} . Из их анализа следует, что наиболее существенные изменения рассчитанного в ангармоническом приближении спектра имеют место в области проявления колебаний легких атомов (валентные колебания связей С-Н): 2850-3250 cm^{-1} . Здесь сдвиги частот нормальных колебаний в длинноволновую сторону при

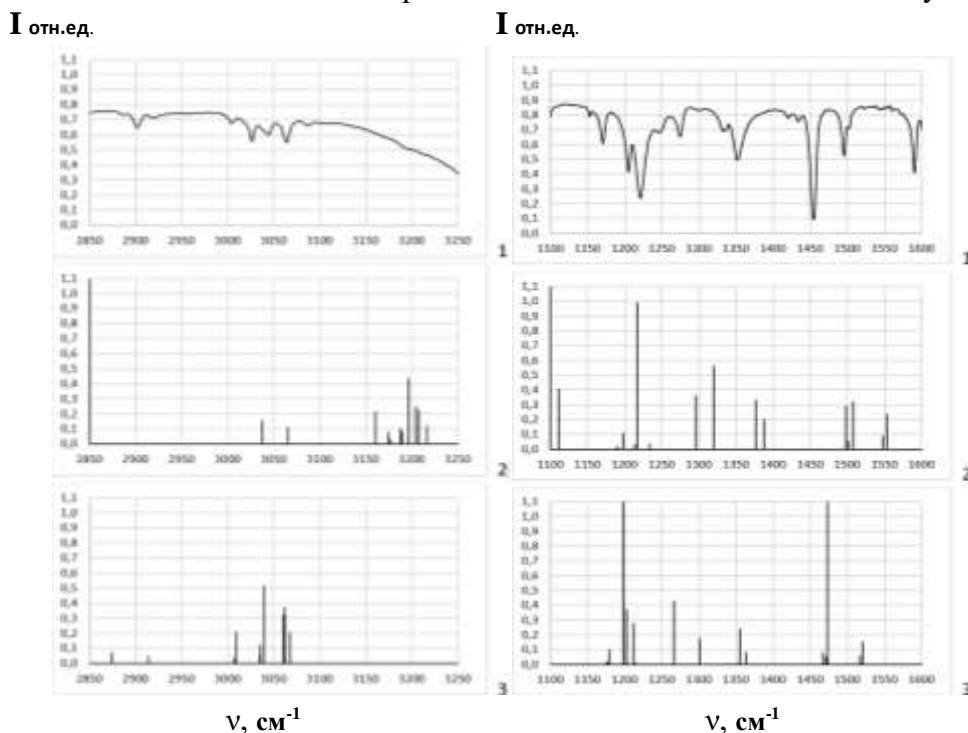


Рис.3. Измеренный-1 и рассчитанные -2, 3 ИК спектры 2-бензилфенола в областях 2850-3250 и 1100-1600 cm^{-1}

учете ангармонизма достигают 150 – 200 cm^{-1} . Указанные изменения приводят к улучшению согласия рассчитанных и измеренного частот ИК спектра. Интенсивности нормальных колебаний в данной области также изменяются, но не столь сильно, как например, в области 1100 - 1600 cm^{-1} , в которой проявляются валентные колебания фенильных колец, смешанные с деформационными плоскими колебаниями. Нормальные колебания в данной области сильно делокализованы. Их интенсивности значительно изменяются при учете ангармонизма. Частоты колебаний сдвигаются в длинноволновую сторону, но не столь значительно по сравнению частотами области 2850-3250 cm^{-1} . Спектр, рассчитанный с учетом ангармонизма, как уже отмечалось, гораздо ближе к экспериментальному.

Однако нельзя не заметить отсутствие согласия рассчитанных спектров с измеренным в области выше 3100 cm^{-1} (рис.2) , что определено ограниченностью использованной нами модели изолированной молекулы. В измеренном ИК спектре полоса в области 3100-3500 cm^{-1} проявляется в виде широкого контура с аномально большой интенсивностью. Ее центр тяжести соответствует положению $\approx 3200 \text{ cm}^{-1}$. Ее наличие в спектре указывает на тот факт, что ТК образец 2-бензилфенола состоит из комплексов с водородной связью. Согласно данным работы [1] в ТК образце могут реализовываться Н-комплексы в виде тетрамеров молекулы 2-бензилфенола. В работе [3] на основе тщательного анализа измеренных ИК спектров 2-бензилфенола области 400 – 4000 cm^{-1} в интервале температур 11 – 335 К в стабильной, метастабильной и жидкой фазах высказано предположение о возможности образования в образцах Н-комплексов в виде цепочечных ассоциатов.

Образование Н-комплексов в виде циклических тетрамеров и цепочечных ассоциатов в 2-бензилфеноле приводит к аномальному уширению и возрастанию интенсивности полосы, соответствующей валентному колебанию связи О-Н изолированной молекулы и существенному сдвигу ее центра тяжести в длинноволновую сторону спектра. В

соответствие с расчетом, проведенном в ангармоническом приближении, частота этого колебания в спектре изолированной молекулы составляет 3570 см^{-1} . Из анализа измеренного и рассчитанного ИК спектров в данной области можно оценить сдвиг этой полосы, $\Delta\nu_{OH}$, при комплексообразовании: он составил $\approx 370 \text{ см}^{-1}$. По этому сдвигу можно оценить энергию водородной связи, $-\Delta H$, используя известную эмпирическую формулу Иогансена [7]: $-\Delta H = 0,3(\Delta\nu_{OH} - 40)^{1/2}$.

Энергия водородной связи в таком случае составляет $\approx -5,5 \text{ ккал/моль}$, что в соответствие с классификацией [8] позволяет отнести ее к водородным связям средней силы. Более детальный анализ этой области спектра, а также других областей может быть осуществлен на основе результатов построения структурно-динамических моделей 2-бензилфенола с учетом водородной связи (тетрамер молекулы, цепочечный ассоциат).

Основной вывод, следующий из результатов проведенных исследований, заключается в том, что построение структурно-динамической модели 2-бензилфенола в ангармоническом приближении в данном случае, став возможным, оказалось весьма эффективным при анализе и интерпретации его ИК спектра. Учет ангармонизма существенно приблизил рассчитанный ИК спектр молекулы к измеренному спектру образца, что позволило избежать процедуры масштабирования рассчитанных частот [9], обычно используемой при анализе и интерпретации измеренных спектров многоатомных молекул на основе результатов моделирования для улучшения их согласия с измеренными частотами. Однако полная интерпретация ИК спектров 2-бензилфенола станет возможной на основе дальнейшего построения структурно-динамических моделей его Н-комплексов: тетрамера и цепочечного ассоциата.

1. Bryan J.C., Delmau L.H., Hay B.P., Nicholas J.B., Rogers L.M., Rogers R.D., Moyer B.A. Cesium Recognition by Supramolecular Assemblies of 2-Benzylphenol and 2-Benzylphenolate. *Structural Chemistry*. 1999. V. 10, № 3. P. 187-203.

2. Katsyuba S., Chernova A., Schmutzler R. Vibrational spectra and conformational isomerism of calixarene building blocks: 2-benzylpheno. *Org. Biomol. Chem*. 2003. № 1. P. 714-719.

3. Baran J., Davydova N. A., Drozd M. Hydrogen-bonded 2-benzylphenol and its crystalline polymorphism. *Phys. Scr*. 2019. № 94, 085403 (7pp).

4. Кон В. Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности. *УФН*. 2002. Т. 172, № 3. С. 336–348.

5. Попл Дж. А. Квантово – химические модели. *УФН*. 2002. . Т. 172, № 3. С. 349–356.

6. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Vreven Jr.T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M. Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin, A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong W., Gonzalez C., and Pople J.A. *Gaussian03, Revision B.03; Gaussian, Inc., Pittsburgh PA*. 2003. 302 p.

7. Иогансен А.В. ИК спектроскопия и определение энергии водородной связи. В кн. *Водородная связь*. Под. ред. Соколова Н. Д. М.: Наука, 1981, с.112-155.

8. Бабков Л.М., Пучковская Г.А., Макаренко С.П., Гаврилко Т.А. ИК спектроскопия молекулярных кристаллов с водородными связями. Киев: Наукова думка, 1989, 160 с.

9. Yoshida H., Ehara A., Matsuura H.. Density functional vibrational analysis using wave number-linear scale factors. *Chem. Phys. Lett*. 2000, vol. 325, no. 4, p. 477-483.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АКТИВАЦИИ МЕТАНА НА ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ КЛАСТЕРАХ МЕДИ, ДОПИРОВАННЫХ НИКЕЛЕМ

Бандурист П.С., Пичугина Д.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Массовое сжигание ископаемого топлива приводит к тому, что содержание CH_4 , CO_2 и других парниковых газов в атмосфере увеличивается с каждым годом, что приводит к глобальному потеплению, которое ставит под угрозу баланс природных экосистем [1]. Однако элиминировать выбросы CO_2 и других парниковых газов путем снижения темпов функционирования современной промышленности нереально. Таким образом, необходимо разработать эффективный и осуществимый в промышленности способ преобразования CO_2 и других парниковых газов в более ценные соединения. Реакция углекислотной конверсии метана (DRM) ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$) вызывает значительный интерес, поскольку позволяет преобразовывать CH_4 и CO_2 в синтез-газ (H_2 и CO) при определенных условиях [2]. С одной стороны, DRM позволяет снизить выбросы парниковых газов, с другой стороны, синтез-газ, являющийся продуктом данной реакции, может быть использован в качестве сырья для различных химических процессов, таких как синтез метанола [3], в процессе Фишера-Тропша для получения жидких углеводородов, имеющих высокую ценность [4]. Чтобы сделать реакцию DRM эффективной в мягких условиях, очень важен эффективный и стабильный катализатор.

Известно, что катализаторы, содержащие Pt, Pd и Ru, обладают каталитической активностью для реакции DRM [5], но их высокая стоимость не позволяет масштабировать их использование в промышленности. В последние годы основное внимание приковано к изучению катализаторов на основе никеля, имеющих, к сожалению, существенный недостаток, связанный с потерей активности при закоксовывании при температурах выше 800°C [6]. Одним из возможных способов решения данной проблемы является использование биметаллических никелевых катализаторов, содержащих, в частности медь, ввиду низкой ее стоимости и высокой каталитической активности в различных реакциях [7].

Цель данной работы заключалась в квантово-химическом моделировании активации CH_4 (разрыве связи C-H, что является одной из стадий в реакции DRM) на халькогенидных кластерах меди, допированных никелем. В качестве модели активного центра катализатора был рассмотрен сульфидный кластер меди, стабилизированный фосфиновыми лигандами, состава $\text{Cu}_{12}\text{S}_6(\text{PH}_3)_8$ (рис. 1). Данный кластер $\text{Cu}_{12}\text{S}_6(\text{PR}'_2\text{R}'')_8$ ($\text{R}' = \text{Et}$, $\text{R}'' = \text{Et}$, Ph) был получен экспериментально и охарактеризован методом PCA [8].

Оптимизация структур и расчет энергии участников реакции были проведены методом функционала плотности с использованием функционала PBE96 и полноэлектронного базиса в программе «Природа». Для изучаемой стадии были рассчитаны изменения энергии Гиббса и энергии активации на основе найденных переходных состояний.

Был проведен расчет структуры кластеров $\text{Cu}_{11}\text{NiS}_6(\text{PH}_3)_8$, $\text{Cu}_{11}\text{NiS}_6$, $\text{Cu}_{11}\text{NiO}_6(\text{PH}_3)_8$, $\text{Cu}_{11}\text{NiO}_6$ с последующим определением наиболее энергетически выгодных изомеров из каждой группы. Далее было проведено моделирование активации CH_4 (разрыв связи C-H с образованием CH_3^* и H^*) на данных биметаллических кластерах. Согласно полученным результатам, $\text{Cu}_{11}\text{NiO}_6$ является перспективной системой для активации CH_4 , энергетический барьер разрыва связи C-H составляет 98 кДж/моль .

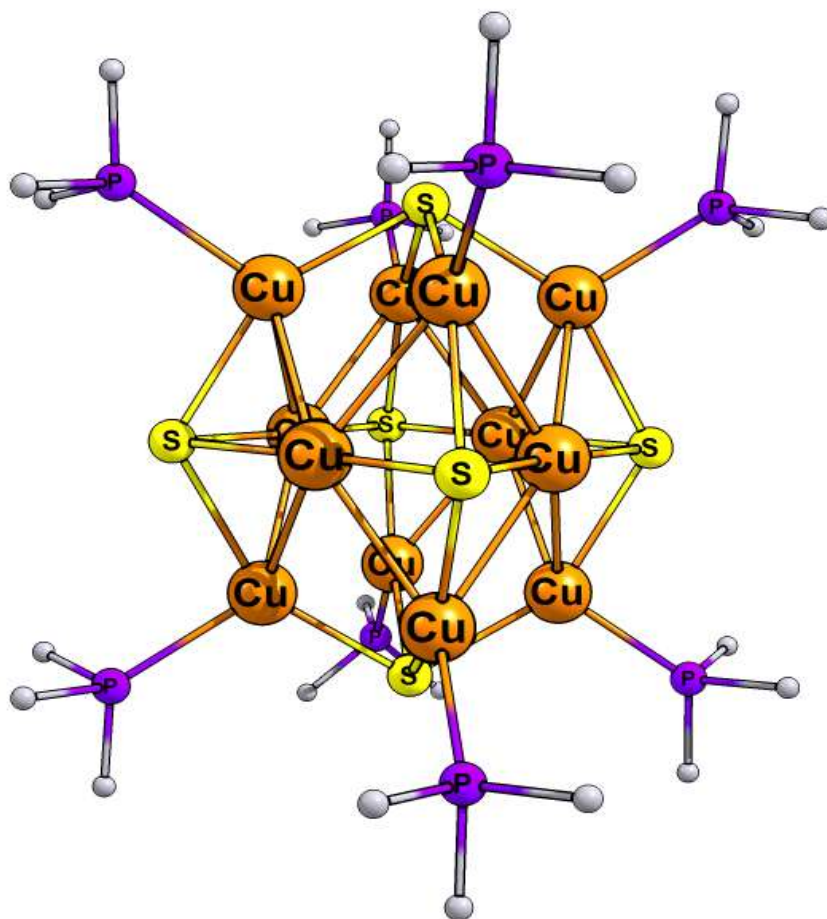


Рис. 1. Рассмотренная модель активного центра – кластер $\text{Cu}_{12}\text{S}_6(\text{PH}_3)_8$

1. Shirmohammadi R., Aslani A., Ghasempour R. Challenges of carbon capture technologies deployment in developing countries // *Sustain. Energy Technol. Assess.* 2020. V. 42. P. 100837-100850.

2. Marinho A.L.A., Toniolo F.S., Noronha F.B., Epron F., Duprez D., Bion N. Highly active and stable Ni dispersed on mesoporous $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts for production of syngas by dry reforming of methane // *Appl. Catal. B.* 2021. V. 281. P. 119459-119471.

3. AlNouss A., McKay G., Al-Ansari T. Production of syngas via gasification using optimum blends of biomass // *J. Clean. Prod.* 2020 V. 242. P. 118499-118513.

Otun K.O., Liu X., Hildebrandt D. Metal-organic framework (MOF)-derived catalysts for Fischer-Tropsch synthesis: recent progress and future perspectives // *J. Energy Chem.* 2020. V. 51. P. 230-245.

4. Yan G., Gao Z., Zhao M., Ma K., Ding Z., Yang W., et al. Mechanism study on CO_2 reforming of methane over platinum cluster doped graphene: a DFT calculation // *Mol. Catal.* 2020. V. 497. P. 111205-111213.

5. Abdulrasheed A., Jalil A.A., Gambo Y., Ibrahim M., Hambali H.U., Hamill M.Y.S. A review on catalyst development for dry reforming of methane to syngas: recent advances // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2019. V. 108. P. 175-193.

6. Gawande M.B., Goswami A., Felpin F.-X., Asefa T., Huang X., Silva R., Zou X., Zboril R., Varma R.S. Cu and Cu-Based Nanoparticles: Synthesis and Applications in Catalysis // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. P. 3722 – 3811.

7. Dehnen S., Schafer A., Fenske D., Ahlrichs R. Neue Schwefel- und Selenverbrückte Kupfercluster; ab-initio-Berechnungen von $[\text{Cu}_{2n}\text{S}_n(\text{PH}_3)_m]$ -Clustern // *Angew. Chem.* 1994. V. 106. P. 786-790.

СИСТЕМАТИЗАЦИЯ НЕКОВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ ПО ДОНОРАМ ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫХ САЙТОВ

Барташевич Е.В.

Южно-Уральский государственный университет (НИУ)

С развитием идеи категоризации нековалентных взаимодействий по типу электрофильного сайта стали отчетливо видны закономерности, определяющие природу типичных галогенных (XB) [1], халькогенных (ChB) [2], пниктогенных (PnB), тетрельных (TtB) и т.д. связей. По мере накопления эмпирического опыта для нековалентных связей разных типов в кристаллах, растворах, газовой фазе сформировалась потребность системного анализа количественных моделей, развитии средств прогноза свойств, зависящих от характера нековалентных взаимодействий в химических соединениях и материалах.

До сих пор спорным остается вопрос о том, какие именно свойства электронной плотности, например, в критических точках связей (r_{bcp}) в теории Бейдера [3] «схватывают» закономерные изменения в рядах водородных, галогенных, халькогенных, пниктогенных, тетрельных и т.д. связей, позволяя количественным моделям оставаться в рамках простой линейной корреляции. Возникает вопрос, может ли параметр k , выступающий коэффициентом пропорциональности в линейных корреляциях между энергией взаимодействия молекул в комплексах E_{bind} и свойством связи $P(r_{bcp})$, $E_{bind} = k_0 + kP(r_{bcp})$, быть полезным для систематического описания изменения свойств при переходе от галогенных связей к халькогенным, пниктогенным и т.д.

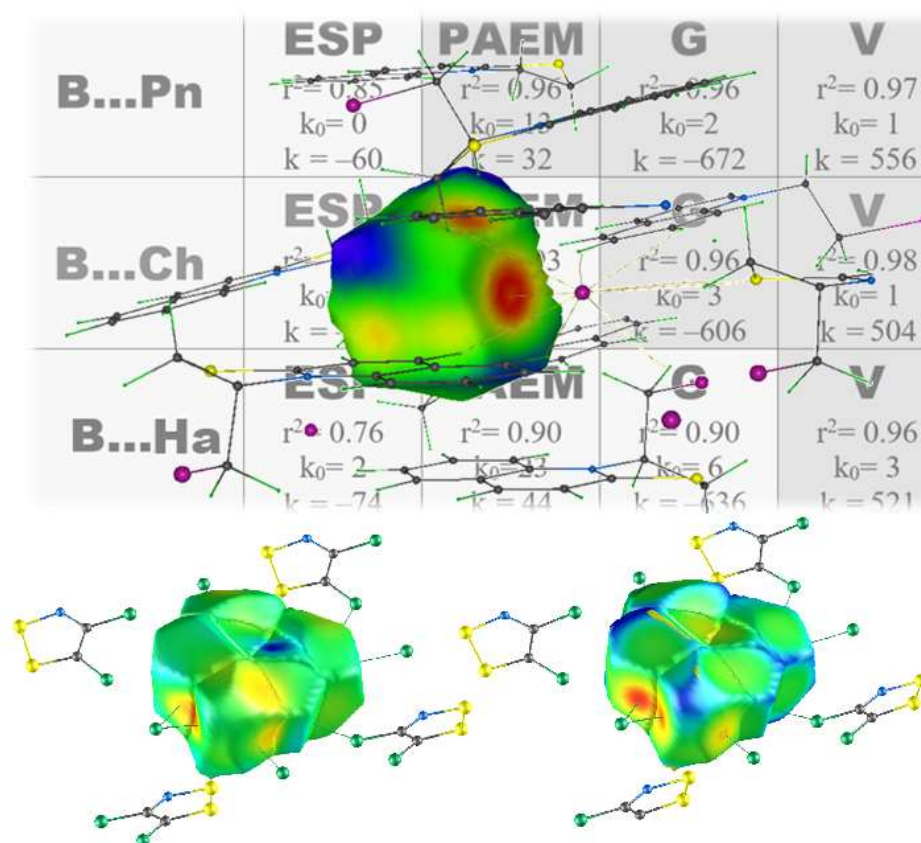


Рис. 1. Электрофильные сайты на межатомной поверхности атомного бассейна электронной плотности

Если сгруппировать нековалентные связи по принципу варьирования E-атома, предоставляющего свой электрофильный сайт, но зафиксировать в каждой выборке

только нуклеофильный фрагмент ($\text{NH}_3 \dots \text{E}$, $\text{H}_2\text{O} \dots \text{E}$, $\text{HCN} \dots \text{E}$, $\text{E} = \text{Pn}, \text{Ch}, \text{X}$), то коэффициенты корреляции, r^2 , будут намного выше в случае использования таких факторов, как электростатический потенциал или потенциал, действующий на электрон в молекуле (модели $E_{\text{bind}} = k_0 + k\text{ESP}(r_{\text{bcp}})$ и $E_{\text{bind}} = k_0 + k\text{PAEM}(r_{\text{bcp}})$), чем для таких факторов, как плотности электронной кинетической или потенциальной энергии (модели $E_{\text{bind}} = k_0 + kG(r_{\text{bcp}})$ и $E_{\text{bind}} = k_0 + kV(r_{\text{bcp}})$) [4]. Параметр k_{ESP} принимает менее отрицательное значение для E-атома с большим номером группы. Как результат, эти характеристики могут стать полезными для анализа и выработки правил поведения k-параметров в количественных моделях. Например, в условиях фиксированного нуклеофильного фрагмента абсолютные значения k-параметров увеличиваются в ряду: $\text{PnB} < \text{ChB} < \text{XB}$. Кроме того, абсолютные значения k-параметров моделей уменьшаются в ряду $\text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O} > \text{HCN}$. Мы убедились, что оба параметра, k_{ESP} и k_{PAEM} , отлично коррелируют с нуклеофильностью, N_{B} , оцениваемой из газофазных экспериментальных измерений, выполненной для молекулярных комплексов в работах Лигона [5].

Совсем другое дело – результаты, полученные для выборок, в которых нековалентные связи сгруппированы по принципу зафиксированного электрофильного сайта или сорта E-атома, когда в выборке варьируется нуклеофильный фрагмент ($\text{V} \dots \text{Pn}$, $\text{V} \dots \text{Ch}$, $\text{V} \dots \text{X}$, $\text{V} = \text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{HCN}$). В таком случае сортировки нековалентных связей модели $E_{\text{bind}} = k_0 + kG(r_{\text{bcp}})$ и $E_{\text{bind}} = k_0 + kV(r_{\text{bcp}})$ систематически дают намного более высокие коэффициенты корреляции, r^2 , чем модели $E_{\text{bind}} = k_0 + k\text{ESP}(r_{\text{bcp}})$ и $E_{\text{bind}} = k_0 + k\text{PAEM}(r_{\text{bcp}})$. Параметры моделей k_0 и k для локальных свойств $G(r_{\text{b}})$ и $V(r_{\text{b}})$ очень чувствительны к сорту E-атома, а именно к смене периода, а значит, к существенно меняющемуся атомному радиусу.

Таким образом, разные принципы сортировки нековалентных связей в выборках приводят к разным выводам о том, какие именно из рассмотренных свойств $P(r_{\text{bcp}})$ в критических точках электронной плотности определяют параметры корреляции между энергией связывания E_{bind} в молекулярном комплексе и свойством нековалентной связи.

Нам удалось установить количественные параметры k_0 и k в линейных однофакторных моделях или уравнениях $E_{\text{bind}} = k_0 + kP(r_{\text{b}})$, для разного сорта связей, а именно, галогенных (XB), халькогенных (ChB), пниктогенных (PnB), а также закономерности их варьирования в зависимости от смены электрофильного сайта E-атома и влияния нуклеофильности V-молекулы [4]. Эти наблюдения могут быть полезны для прогнозирования относительной силы галогенных (XB), халькогенных (ChB), пниктогенных (PnB) в новых многокомпонентных соединениях. Предложенная систематизация полезна для сравнительного анализа нековалентных связей в твердых телах, кристаллах, полимерах и биополимерах или в других системах, в которых прямая оценка энергии связи невозможна.

Другой, не менее актуальной проблемой систематизации нековалентных связей по принципу электрофильного сайта стало наблюдение за взаимодействиями, которые трудно назвать типичными, если ориентироваться только на присущую галогенным, халькогенным, пниктогенным связям специфическую геометрическую конфигурацию. Чаще всего такая “нетипичность” возникает в силу формирования множественных межатомных взаимодействий, таких как бифуркатные нековалентные связи или, напротив, связи с участием нескольких электрофильных сайтов одновременно, которые удерживаются, например, силами одного общего аниона.

Одним из таких примеров могут послужить нековалентные связи в кристалле соли Аппеля, полученные из экспериментальной электронной плотности [6]. Особенность этого соединения заключается в том, что в катионе $\text{C}_2\text{NS}_2\text{Cl}_2^+$ электростатический потенциал на изоповерхности электронной плотности иллюстрирует самый ярко выраженный электрофильный сайт, который расположен не на атомных поверхностях, а напротив центра связи S-S. Это тот случай, когда позиция σ -дырки не соотносится с атомной позицией, давая “united σ -hole” [7]. По определению, электростатический потенциал призван иллюстрировать предрасположенность молекулы к взаимодействиям с нуклеофилами и электрофилами. Поэтому для оценки нековалентных связей внутри кристалла следует

относиться к информативности этой функции с большой осторожностью. В нашем случае мы убедились, что электростатический потенциал, нанесенный на межатомную поверхность нулевого потока вектора градиента электронной плотности в кристалле, четко показывает сохранившийся след σ -дырки напротив центра связи S-S, концентрируясь ровно на стыке межатомных поверхностей двух атомов S1 и S2.

Возникает вопрос, есть ли подтверждающие доказательства того, что взаимодействия C1...S1 и C1...S2 следует относить к халькогенным связям? Такой ответ был найден благодаря анализу другой функции, а именно, плотности обменной энергии, приведенной на один электрон. Важным преимуществом данной функции является то, что она может быть рассчитана напрямую из данных прецизионной рентгеновской дифракции с привлечением комбинации QTAIM и неорбитальной квантовой кристаллографии [8]. С помощью плотности обменной энергии зафиксирован не один, а два разных минимума с областями её пониженных отрицательных значений. Причем эти минимумы располагаются на поверхности каждого из атомных бассейнов S1 и S2 (Рис. 1). Они отражают по сути срезы двух обменных каналов, формируемых двумя относительно сильными халькогенными связями.

Данные примеры показывают нам, что, во-первых, необходимо обращать внимание на эффекты электронного обмена при рассмотрении свойств даже слабых нековалентных взаимодействий, а во-вторых, учат тому, что важно расширять арсенал инструментов анализа, набор рассматриваемых функций, если мы хотим добиться понимания природы разнообразных по свойствам химических связей.

Автор выражает благодарность поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, в рамках гранта FENU 2020-0019, а также Российскому Фонду фундаментальных исследований.

1. Desiraju, G.R., et.al. Definition of the halogen bond (IUPAC Recommendations 2013) // Pure Appl. Chem. 2013, 85, 1711–1713.

2. Aakeroy, C.B., et.al. Definition of the chalcogen bond // Pure Appl. Chem., 2019, 91, 1889–1892.

3. Бейдер, Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория / Р. Бейдер. М.: Мир, 2001, 532 с.

4. Bartashevich E.V., et.al. The Common Trends for the Halogen, Chalcogen, and Pnictogen Bonds via Sorting Principles and Local Bonding Properties // Theor. Chem. Acc., 2020, 139, 26–37.

5. Alkorta I. and Legon A. Nucleophilicities of Lewis Bases B and Electrophilicities of Lewis Acids A Determined from the Dissociation Energies of Complexes B...A Involving Hydrogen Bonds, Tetrel Bonds, Pnictogen Bonds, Chalcogen Bonds and Halogen Bonds // Molecules, 2017, 22, 1786.

6. Bartashevich E.V., et.al. Bonding features in Appel's salt from the orbital-free quantum crystallographic perspective // Acta Crystallogr. B77, 2021, 478–487.

7. Politzer P. and Murray J.S. An Overview of Strengths and Directionalities of Noncovalent Interactions: σ -Holes and π -Holes // Crystals. 2019, 9(3), 165.

8. Tsirelson V. and Stash A. Developing Orbital-Free Quantum Crystallography: The Local-Potentials and Associated Partial Charge Densities // Acta Crystallogr. B77, 2021, 767–777.

ОШИБКИ ПРОСТЫХ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ МОДЕЛЕЙ В ОПИСАНИИ МНОГОМОДОВОГО ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ В МОЛЕКУЛАХ С ПЛОСКИМИ ЦИКЛАМИ

Батаев В.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

В экспериментальных исследованиях строения и конформационной динамики нежестких молекул, основанных на методах колебательной или электронно-колебательной спектроскопии, геометрическое строение конформеров и высоты барьеров конформационных переходов получают в результате решения обратных колебательных задач.

Для этого ищут такие параметры эффективной потенциальной функции V , чтобы набор собственных значений стационарного колебательного уравнения Шредингера с гамильтонианом \hat{H} наилучшим образом воспроизводил экспериментальный колебательный спектр.

$$\hat{H}(\varphi_1, \dots, \varphi_n) = - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{\partial}{\partial \varphi_i} B_{ij}(\varphi_1, \dots, \varphi_n) \frac{\partial}{\partial \varphi_j} + V(\varphi_1, \dots, \varphi_n)$$

где n — размерность задачи (число совместно учитываемых координат),

φ_i — колебательные координаты,

B_{ij} — элементы симметричной матрицы кинематических параметров,

V — эффективная потенциальная функция, которую традиционно ассоциируют с поверхностью потенциальной энергии (ППЭ) или ее сечением.

Колебательное уравнение Шредингера решают, используя вариационный принцип, а искомую структурную информацию (геометрические параметры конформеров, разности их энергий и барьеры конформационных переходов) получают из оптимальной эффективной функции V . Описанные задачи математически некорректны: они обычно не имеют единственного решения и, более того, их решения часто неустойчивы по отношению к малым вариациям исходных данных.

Свою ошибку в определении структурных параметров также вносит понижение размерности задачи. Вследствие недостатка экспериментальных данных вместо полной ППЭ почти всегда используют ее сечения; для несимметричных молекул средних размеров это обычно одномерные сечения.

Даже без учета возможных ошибок в отнесении спектральной информации, ясно, что получение математически обоснованных оценок точности определения структуры молекулы и формы ППЭ на основе экспериментально полученного набора колебаний невозможно.

Однако, как показывает опыт, применение общепринятых приемов регуляризации некорректной обратной задачи часто позволяет получать вполне реалистичные значения геометрических параметров и барьеров конформационных переходов. По крайней мере, эти величины часто удовлетворительно согласуются с результатами квантово-химических расчетов и других экспериментальных методов исследования. Достаточно большой опыт у исследователей накоплен для задач о внутреннем вращении и инверсии молекул. Так, высота потенциального барьера внутреннего вращения в этане была экспериментально определена около 80 лет назад, и с тех пор её значение поменялось несильно.

Описанный подход остается продуктивным только в случае, если используемый набор координат (на практике обычно это всего одна координата — одномерное приближение) для построения сечения ППЭ хорошо описывает выбранные колебательные движения молекулярной системы. Анализ формы ППЭ часто без особых усилий позволяет качественно оценить адекватность выбранной координаты решаемой задаче, например, по степени

кривизны пути минимальной энергии. Данные о форме ППЭ получаются из квантово-химических расчетов, и во многом благодаря этому, применение методов квантовой химии в обработке экспериментальных данных молекулярной спектроскопии стало современным стандартом таких исследований.

Однако кинетическая часть оператора Гамильтона такому простому анализу не поддается. Примером недостаточного учета особенностей кинетической части гамильтониана может служить почти двукратное расхождение в оценках величины барьера внутреннего вращения в молекуле бензальдегида, полученных различными методами квантовой химии и из трех наборов экспериментальных данных [1].

В докладе обсуждаются особенности строения молекулярных систем, в которых внутреннее вращение может иметь многомодовый характер из-за относительно большой абсолютной величины недиагональных элементов кинематической матрицы и амплитуды их изменения в разных точках ППЭ (т.е. из-за так называемой кинематической ангармоничности).

Сложный характер внутреннего вращения рассматривается на примере молекул, содержащих плоские фрагменты: бензольное, фурановое и циклопропановое кольца. Ранее [1-3] было показано, что моделирование внутреннего вращения в молекулах бензальдегида и фурфурола (для которых имеются надежные экспериментальные данные) методами квантовой химии является сложной задачей, требующей выхода за рамки одномерного (1D) приближения. Для более полного и корректного описания внутреннего вращения вариационным методом следует решать двумерные (2D) колебательные задачи, учитывающие не только внутреннее вращение, но и кинематически связанное с ним неплоское деформационное колебание формильной группы. В молекуле циклопропанкарбальдегида тоже существует антисимметричное низкочастотное деформационное колебание, имеющее сильную кинематическую связь с внутренним вращением.

Для всех этих систем важен вопрос о том, как недостаточный учет кинематической взаимосвязи в одномерном приближении, используемом при обработке экспериментальных данных, влияет на эффективную потенциальную функцию V , получаемую в результате решения обратной задачи, то есть на форму ППЭ, например, на определяемые так величины барьеров внутреннего вращения. Пользуясь экспериментальными частотами, ответить на этот вопрос нельзя, так как имеющийся набор данных для большинства молекул не позволяет решать обратные задачи более высокой размерности, чем одномерная.

В докладе представлена попытка с помощью сравнения результатов одно и двумерных колебательных задач, основанных на квантово-химически рассчитанных сечениях ППЭ, оценить возможные ошибки одномерной модели и устойчивость обратной задачи для внутреннего вращения, имеющего многомодовый характер. Для серии молекул решены одномерные псевдообратные задачи, в которых вместо экспериментальных значений энергий колебательных переходов взяты результаты решения двумерной колебательной задачи на основе полученного методами квантовой химии сечения ППЭ. Если решения двумерной колебательной задачи хорошо согласуются с экспериментальными данными, то такой анализ позволяет качественно оценить возможные ошибки обратных задач при использовании экспериментальных данных.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00463, <https://rscf.ru/project/22-23-00463/>.

1. Godunov I.A., Bataev V.A., Abramnikov A.V., Pupyshv V.I. The Barriers to Internal Rotation of Benzaldehyde and Benzoyl Fluoride: "Reconciliation" Between Theory and Experiment // *J. Phys. Chem. A*. 2014. V. 118. P. 10159.

2. Bataev V.A., Pupyshv V.I., Godunov I.A. Two-dimensional character of internal rotation of furfural and other five-member heterocyclic aromatic aldehydes // *Spectrochim. Acta A*. 2016. V. 161. P. 155.

3. Bataev V.A., Abramnikov A.V., Godunov I.A. Complex character of internal rotation of furfural in the ground S_0 and excited S_1 electronic states // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* 2020. V. 255. 107205.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ОРИЕНТАЦИИ РЕАКЦИИ S_EAr ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДО[1,2-А]БЕНЗИМИДАЗОЛА

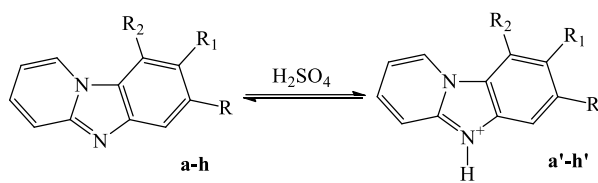
Башков Н.Е., Лобанова Л.В.

Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова

Реакция нитрования (гет)аренов играет важную роль в современной органической химии. Как правило, введение нитрогруппы в бензоидные системы происходит в соответствии с природой заместителя: электронодонорные ориентируют в *орто*- и *пара*-, а электроноакцепторные - в *мета*-положение. Однако, известны случаи, например для бензодиазолов, когда реакционным центром для атаки электрофильной частицей являлось соседнее с электроноакцепторным заместителем положение [1].

В работе [2] для оценки реакционной способности бензодиазолов в реакции S_EAr применялась концепция распределения граничной электронной плотности в молекуле субстрата, предложенная К.Фукуи [3]. Были получены хорошие корреляции этого параметра с экспериментальными данными.

Поэтому в данной работе для исследования ориентации реакции нитрования различных производных пиридо[1,2-а]бензимидазола было проведено квантово-химическое моделирование распределения электронной плотности в молекуле. Расчеты полных энергий, геометрий молекул и электронного строения исследуемых соединений выполняли методом B3LYP/6-31G** для открытых электронных оболочек в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием программного комплекса PC GAMESS/Firefly. Объектами исследования являлись пиридо[1,2-а]бензимидазол (**a**), 7-трифторметилпиридо[1,2-а]бензимидазол (**b**), пиридо[1,2-а]бензимидазол-7-пропионамид (**c**), 7-хлорпиридо[1,2-а]бензимидазол (**d**), 7-нитропиридо[1,2-а]бензимидазол (**e**), 7-хлор-8-нитропиридо[1,2-а]бензимидазол (**f**), 9-хлорпиридо[1,2-а]бензимидазол (**g**), 9-хлор-8-нитропиридо[1,2-а]бензимидазол (**h**). Учитывая высокую основность имидного атома азота, данные соединения в растворе серной кислоты, которую обычно используют в качестве одного из компонентов нитрующей смеси, должны находиться в виде соли. Поэтому оценивались вклады возможных реакционных центров в ВЗМО протонированного субстрата **a'-h'** (схема 1).



где **a'**) $R=R_1=R_2=H$; **b'**) $R=CF_3$, $R_1=R_2=H$; **c'**) $R=NHC(O)C_2H_5$, $R_1=R_2=H$; **d'**) $R=Cl$, $R_1=R_2=H$; **e'**) $R=NO_2$, $R_1=R_2=H$; **f'**) $R=Cl$, $R_1=NO_2$, $R_2=H$; **g'**) $R=R_1=H$, $R_2=Cl$; **h'**) $R=H$, $R_1=NO_2$, $R_2=Cl$

Схема 1

Оказалось, что центром для электрофильной атаки в 7- и 9-замещенных соединениях являлось восьмое положение гетероцикла, для 7,8- и 9,8-замещенных – шестое. При этом электронная природа заместителя не оказывала влияния на ориентацию реакции нитрования. Результаты проведенных в дальнейшем синтезов нитро- и динитропроизводных пиридо[1,2-а]бензимидазола хорошо согласовывались с полученными расчетными данными.

1. L. Larina and V. Lopyrev, Topics in Applied Chemistry, 2009, XVIII, 441
2. M. Breza, V. Milata, ARKIVOC, 2005, IX, 80.
3. K. Fukui, T. Yonezawa, Ch. Nagata, H. Shingu, J. Chem. Phys., 1954, 22, 1433.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ СТРУКТУРЫ НЕЙТРАЛЬНОГО БИЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА Fe(III)

Благов М.А.^{1,2}, Спицына Н.Г.², Крапивин В.Б.², Симонов С.В.³

¹ ФФФХИ МГУ имени М.В. Ломоносова

² Институт проблем химической физики РАН

³ Институт физики твердого тела РАН

Комплексы переходных металлов с $3d^4-3d^7$ электронной конфигурацией способны проявлять обратимый спин-кроссовер переход (СКП) под воздействием внешних факторов, таких как изменение температуры, давления, воздействие электромагнитного излучения (LIESST-эффект) и т.д. В случае комплексов с октаэдрической координацией Fe(III) (d^5) при СКП спиновое состояние металлического центра изменяется: $S=1/2 \leftrightarrow S=5/2$. Переход электронов между t_{2g} и e_g орбиталями оказывает большое воздействие на свойства комплекса. Данный класс соединений привлекает интерес исследователей, поскольку возможность управления спиновым состоянием иона металла открывает широкие горизонты их практического применения в качестве материалов для современной электронной техники (сенсоры, дисплеи, магнитные переключатели), стремящейся к миниатюризации и быстрдействию. Анионные комплексы Fe(III) с $N_2S_2O_2$ -координационными лигандами тиосемикарбазона салицилового альдегида (продукт конденсации тиосемикарбазида и соответствующего R-салицилового альдегида) хорошо зарекомендовали себя в качестве спин-переходных соединений [1, 2].

Методом электрокристаллизации соли Fe(III) $N_2S_2O_2$ -координационного типа: $K[Fe(5Cl-thsa)_2]$, впервые получен нейтральный биядерный комплекс железа(III) N_4O_2 -координационного типа: $[Fe(5Cl-thsa)(H-5Cl-thsa)]_2$ (**1**). Структура комплекса **1** установлена при комнатной температуре: $C_{2/c}$; $a=13.0106(8)\text{\AA}$; $b=20.8287(18)\text{\AA}$; $c=18.6076(11)\text{\AA}$; $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=94.029(5)^\circ$. Длины связей Fe(III)-лиганд: $l(Fe-O)=1.9189/1.9678\text{\AA}$; $l(Fe-N)=2.1148/2.1589\text{\AA}$; $l(Fe-NH)=2.0659/2.1060\text{\AA}$. С целью предварительного установления спинового и зарядового состояния ионов железа в данном комплексе были проведены квантово-химические расчеты в программном пакете Gaussian09. В качестве основного функционала был использован B3LYP*, который обычно также используется для корректной оценки возможности СКП у координационных соединений переходных металлов. Были проанализированы возможности нахождения металлических центров железа в степенях окисления Fe(II), Fe(III) и Fe(IV) в соответствующих высоко (ВС)- и низко (НС) -спиновых магнитных состояниях (B3LYP*/6-31G(d,p)). Наилучшее соответствие между экспериментальной и расчетной структурой было получено для варианта Fe(III) со спином $S=5/2$ на каждом ядре комплекса (рисунок 1).

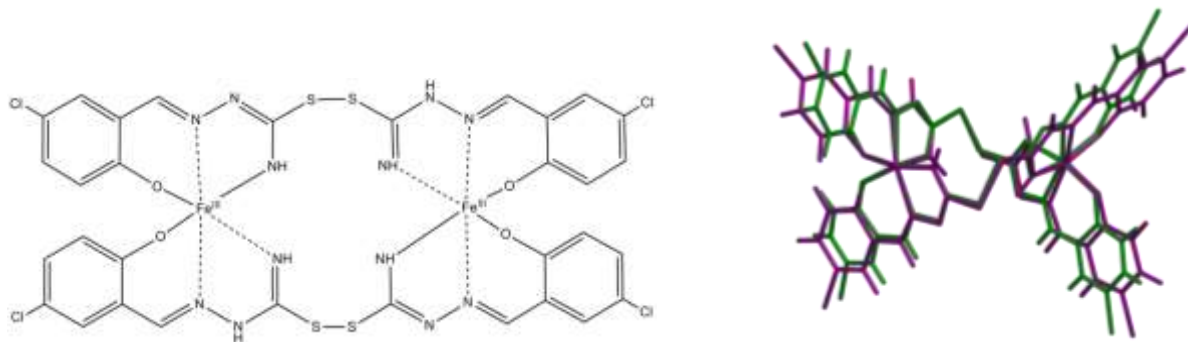


Рис. 1. Установленная экспериментальная геометрия нейтрального биядерного комплекса Fe(III) N_4O_2 -типа: $[Fe(5Cl-thsa)(H-5Cl-thsa)]_2$ (**1**) (слева). Совмещение экспериментальной (зеленый) и рассчитанной структуры комплекса **1** (фиолетовый) (справа).

Дополнительно было изучено влияние зависимости разности полной энергии между ВС и НС состояниями комплекса $\Delta E_0(\text{BC-НС})=E_0(\text{BC})-E_0(\text{НС})$ от доли Хартри-Фоковского обмена ($c_3(\text{HF})$) в функционале B3LYP. Полученная зависимость показывает особую важность выбора доли Хартри-Фоковского обмена при расчете возможности протекания СКП подобных комплексов. При $c_3(\text{HF}) < 16\%$ $\Delta E_0 > 0$, что говорит о возможности СКП.

Также была проведена оценка возможности протекания СКП в других типах функционалов: GGA (OLYP, OPBE) и GH-mGGA (TPSSh), которые правильно предсказывали возможность СКП для родственного комплекса $\text{K}[\text{Fe}(\text{5Cl-thsa})_2]$ [2]. Функционалы OLYP и OPBE предсказывают стабилизацию ВС состояния биядерного комплекса, тогда как функционал TPSSh предсказывает высокую стабилизацию НС состояния. Основным критерием протекания СКП является энергетическая близость НС к ВС состоянию. Таким образом, основываясь на небольшой разнице $\Delta E_0(\text{BC-НС})$ для B3LYP* при $c_3(\text{HF})=15\%$ и резкой зависимостью $\Delta E_0(\text{BC-НС})$ от $c_3(\text{HF})$ для функционала B3LYP, а также на результатах, полученных для функционалов OLYP и OPBE, можно предположить, что данный биядерный комплекс **1** не способен проявлять СКП и стабилизирован в ВС состоянии. Сделанное нами заключение согласуется с параметрами координационных октаэдров Fe(III): удлинённые связи железо(III)-лиганд указывают на ВС состояние комплекса в кристаллическом состоянии.

Расчеты (B3LYP*/6-31G(d,p)) параметра обменного взаимодействия для данного комплекса с использованием подходов Noodleman ($J_N=0.7\text{K}$), Ruiz ($J_R=0.58\text{K}$) и Yamaguchi ($J_Y=0.7\text{K}$) предсказывают наличие слабого ферромагнитного обмена.

Таким образом, методами квантово-химического расчета была впервые проанализирована структура нового нейтрального биядерного комплекса Fe(III) N_4O_2 -координационного типа: $[\text{Fe}(\text{5Cl-thsa})(\text{5Cl-Hthsa})]_2$. Расчеты предсказывают стабилизацию комплекса в ВС состоянии и наличие слабого ферромагнитного обмена между ионами Fe(III). ВС параметры координационных октаэдров Fe(III) в кристаллической структуре комплекса при комнатной температуре согласуются с выводами, сделанными на основании расчетов.

Работа выполнена в рамках Гос. задания, регистрационный номер № АААА-А19-119092390079-8 с использованием приборной базы и вычислительного Центра Коллективного Пользования ИПХФ РАН.

1. Spitsina N.G., Blagov M.A., Lazarenko V.A., Zorina L.V., Vasiliev A.N., Krapivin V.B., Svetogorov R.D., Maximova O.V., Simonov S.V., Yagubskii E.B. Spin-crossover behavior of neutral iron(III) complexes with salicylaldehyde thio-, seleno- and semicarbazone ligands: experiment and theoretical analysis // *Dalton Transactions*. 2019. V. 48. P. 9328–9336.

2. Spitsyna N.G., Blagov M.A., Lazarenko V.A., Svetogorov R.D., Zubavichus Y.V., Zorina L.V., Maximova O., Yaroslavtsev S.A., Rusakov V.S., Raganyan G.V., Yagubskii E.B., Vasiliev A.N. Peculiar spin crossover behavior in the 2D polymer $\text{K}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{5Cl-thsa})_2]$ // *Inorganic Chemistry*. 2021. V. 60, № 23. P. 17462–17479.

КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ 3,7-(ОКСА/ТИА)-ДИГЕТЕРОАНАЛОГОВ БИЦИКЛО[3.3.1]НОНАНА

Бойченко И. В., Писарев С. А., Палюлин В. А.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова. Химический факультет.
Кафедра медицинской химии и тонкого органического синтеза

Конформационное поведение бицикло[3.3.1]нонана и его гетероаналогов изучается довольно давно [1,2]. Особого внимания требуют факторы стабилизации и дестабилизации различных пространственных форм бициклических соединений [3,4], поскольку именно предпочтительная пространственная структура во многом определяет их свойства и биологическую активность [5]. Таким образом, закономерности конформационного поведения данного скаффолда оказываются одним из важнейших факторов при создании лекарственных молекул на его основе [6].

Насыщенный скелет бицикло[3.3.1]нонана **1** существует в одной из трех конформаций (Рис. 1): “кресло-кресло” (**КК**), “кресло-ванна” (**КВ**) и “твист-ванна—твист-ванна” (**ТТ**), названных в соответствии со структурами двух шестичленных циклов, образующих исследуемый бицикл [1,2]. Как правило, формы семейства **ТТ** являются наиболее напряжёнными, так что их концентрация в равновесной смеси форм близка к нулю.

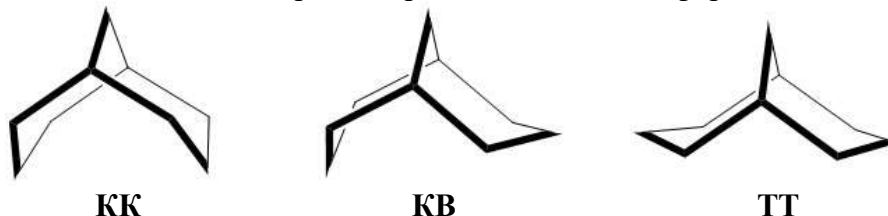


Рис. 1. Скелетные конформации производных бицикло[3.3.1]нонана **1**.

Предпочтительность формы **КК** для **1** [7,8] выглядит закономерной, так как конформация “кресло” является безусловно оптимальной для насыщенных шестичленных циклов [9]. Таким образом, предполагается, что конформация “кресло-кресло” будет наиболее стабильна для производных бицикло[3.3.1]нонана. Это предположение в основном согласуется с различными расчетными и экспериментальными данными [10], однако энергия конформации **КК** может значительно повышаться из-за отталкивания атомов в 3-*эндо*- и 7-*эндо*-положениях [2]. С другой стороны, структура **КВ** дестабилизируется напряжением «заслонения» ординарных химических связей (так называемым питцеровским или, в случае насыщенных шестичленных циклов, ванновым). Именно это напряжение в случае свободных циклов ответственно за то, что конформация «ванна» является не минимумом, а переходным состоянием в процессе псевдovращения молекулярных циклов.

Введение гетероатомов в положения 3 и 7 приводит к двум новым типам взаимодействия (Рис. 2): электростатическое отталкивание гетероатомов, выражаемое как классическое (кулоновское либо диполь-дипольное), а также взаимодействие неподеленных электронных пар (НЭП), рассматриваемое как чисто квантовохимическое (орбитальное).

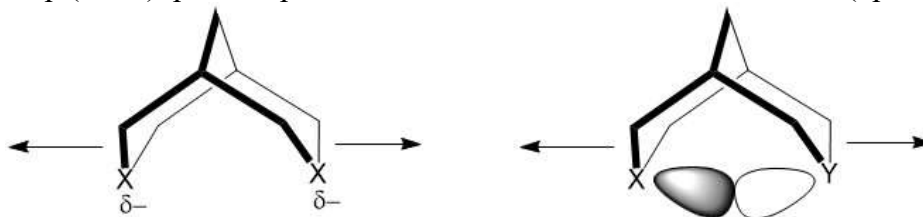
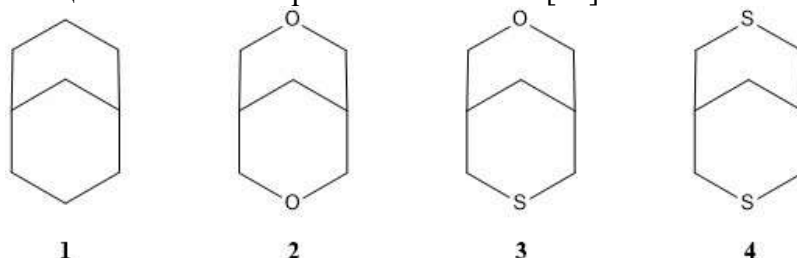


Рис. 2. Электростатическое взаимодействие и взаимодействие НЭП в гомоатомных гетероаналогах бицикло[3.3.1]нонана.

Картина питцеровских напряжений, значимых для стабильности формы **КВ**, при этом принципиально не меняется; оба эти типа прежде всего влияют на энергию структуры **КК**

[1]. Введение одинаковых гетероатомов должно в соответствии с вышеизложенным для получающихся *гомоатомных* гетероаналогов вносить дополнительный вклад в её повышение, однако для *гетероатомных* аналогов предсказать эффект такого замещения в общем случае довольно сложно [2].

Данная работа посвящена неэмпирическому конформационному анализу 3,7-диоксабицикло[3.3.1]нонана (2), 3-окса-7-тиабицикло[3.3.1]нонана (3) и 3,7-дитиабицикло[3.3.1]нонана (4). Расчёты структур и энергий *конформеров* (локальных минимумов энергии) проводили с помощью программы ORCA, версия 5.0.2 [11-13]. Оптимизация без геометрических ограничений проводилась в приближении RI-MP2 / cc-pVTZ [14-16]. Последующий разностный расчёт гессииана и решение колебательной задачи в приближении «гармонического осциллятора – жёсткого ротатора» (RRHO) позволил характеризовать полученные структуры как минимумы поверхности потенциальной энергии (ППЭ) для данного метода с электронной энергией E_2 и энергией нулевых колебаний E_{ZPE} (см. ниже). Уточнённая (по сравнению с E_2) электронная энергия E_{tot} была получена для оптимизированных структур методом DLPNO-CCSD(T)-F12-CABS, включающем расчёты методом теории связанных кластеров с частично явным определением корреляционной энергии и экстраполяцию на полный орбитальный базис [17].



Состояние конформационного равновесия в основном определяется взаимопревращением форм **КВ** и **КК** и определяется конформационной энергией E_{conf} , которая оценивается как относительная энергия:

$$E_{conf} = E[\mathbf{KB}] - E[\mathbf{KK}] \quad (1)$$

так что положительная конформационная энергия ($E_{conf} > 0$) соответствует энергетической предпочтительности формы **КК**, а отрицательная ($E_{conf} < 0$) говорит о большей стабильности структуры **КВ**. Отметим, что в случае соединения **3** имеются две неэквивалентные структуры семейства **КВ**: собственно **КВ**, в которой форму «ванна» имеет кислородсодержащий цикл, а также **ВК** с серосодержащим «ванновым» циклом.

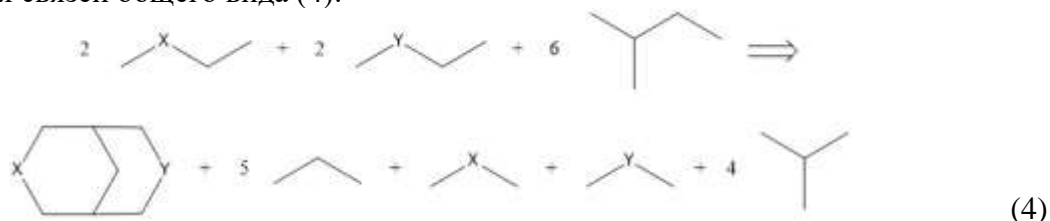
В выражении (1) вместо значений

$$E_{\varpi} = E_{tot} + E_{ZPE} \quad (2)$$

нам кажется более удобным использовать значения E_s энергии напряжения индивидуального конформера. Такая энергия представляет собой энергетический эффект (возможно, формальной) реакции синтеза молекулы из фрагментов, свободных от напряжений:

$$E_s = \sum_i^{\text{продукты}} K_i E_{\varpi,i} - \sum_j^{\text{реагенты}} K_j E_{\varpi,j} \quad (3)$$

В данном выражении K – стехиометрические коэффициенты соответствующей реакции, подразумевающей наличие целевой структуры в правой части. Мы использовали схему разделения связей общего вида (4):



Данные схемы относятся к классу гипергомодесмотических реакций [18], сохраняющих справа и слева одинаковое число атомов и связей каждого типа [19,20]. Данный класс реакций позволяет достаточно точно оценивать термодинамические параметры органических

веществ. Следует отметить, что определение E_{conf} через E_s вполне эквивалентно исходному (1).

Результаты расчётов (Таблица 1) свидетельствуют, что формы **ТТ** во всех случаях ожидаемо оказываются гораздо более напряжёнными, чем все остальные. Расчёты для ранее исследованных молекул **2** и **4** находятся в качественном соответствии с предыдущими публикациями [20,21].

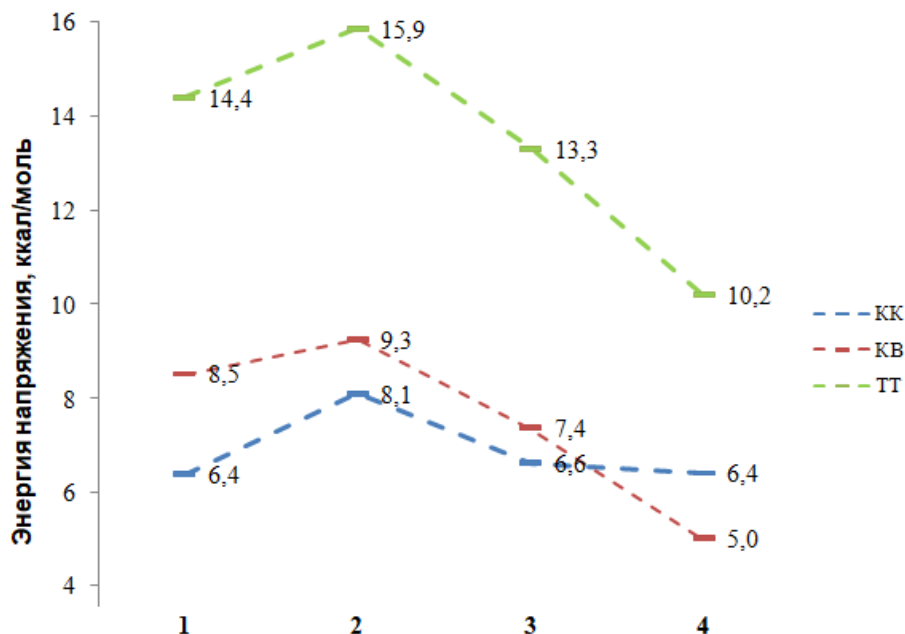


Рис. 3. Энергии напряжения индивидуальных конформеров молекул 1–4.

Таблица 1.

Конформационные энергии и энергии напряжения для исследуемых производных бицикло[3.3.1]нонана

структура	E_s , ккал/моль			E_{conf} , ккал/моль
	КВ	КК	ТТ	
1	8,5	6,4	14,4	2,1
2	9,3	8,1	15,9	1,2
3	7,4	6,6	13,3	0,8
	7,4			0,8
4	5,0	6,4	10,2	-1,4

Две формы **КВ** и **ВК** в 3-тия-7-оксабицикло[3.3.1]нонана **3** оказались практически эквивалентны по энергии. Также в гетероатомном аналоге **3** наблюдается наименьшая по абсолютной величине конформационная энергия. Введение в позиции 3 и 7 бицикло[3.3.1]нонана двух атомов кислорода по сравнению с исходным углеводородом значительно увеличивает напряжение молекулы во всех конформациях, которое постепенно снижается при замене атомов кислорода на серу, и в наименее напряжённом 3,7-дитиабицикло[3.3.1]нонана **4** наиболее выгодной оказывается конформация **КВ**.

1. Zefirov N. S., Rogozina S. V. Conformational study of heteroanalogues of bicycle[3.3.1]nonane // Tetrahedron. 1974. V. 30, № 15. P.2345–2352.

2. Zefirov N. S., Palyulin V. A. Conformational analysis of bicycle[3.3.1]nonanes and their hetero analogs // Top. Stereochemistry. 1991. V. 20. P.171–230.

3. Pisarev S. A., Shulga D. A., Palyulin V. A., Zefirov N. S. Lone pairs vs. covalent bonds: conformational effects in bicyclo[3.3.1]nonane derivatives // *Struct. Chem.* 2019. V. 30, №2. P.509–522.
4. Pisarev S.A., Palyulin V.A. Conformational effects of 1,5,9-substitution in symmetric bicycle[3.3.1]nonane analogues // *Mendeleev Commun.* 2021. V. 31. №5, P.612–614.
5. Lavrov M. I., Karlov D. S., Palyulin V. A., Grigoriev V. V., Zamoyski V. L., Brkich G. E., Pyatigorskaya N. V., Zapolskiy M. E. Novel positive allosteric modulator of AMPA-receptors based on tricyclic scaffold // *Mendeleev Commun.* 2018. V. 28, № 3. P.311–313.
6. Tomassoli, I., Gündisch, D. Bispidine as a Privileged Scaffold // *Curr Top Med Chem.* 2016. V. 16, №11. P.1314–1342.
7. Mastryukov V. S., Osina E. L., Dorofeeva O. V., Popik M. V., Vilkov L. V., Belikova N. A. An electron diffraction study of the molecular structure of gaseous bicyclo[3.3.1]nonane // *J. Mol. Struct.* 1979. V. 52. P.211–224.
8. Mastryukov V. S., Popik M. V., Dorofeeva O. V., Golubinskii A. V., Vilkov L. V., Belikova N. A., Allinger N. L. Chair-boat equilibria in bicyclo[3.3.1]nonane at 65 and 400 °C studied by electron diffraction and molecular mechanics // *J. Amer. Chem. Soc.* 1981. V. 103, №6. P.1333–1337.
9. Э. Илиел, С. Вайлен, М. Дойл. Основы органической стереохимии. М.: БИНОМ. 2007. 703 с.
10. Dobler M., Dunitz J. D. Die Konformation des Bicyclo [3.3.1] nonan-Systems. I. Strukturanalyse des 3-Azabicyclo [3.3.1] nonan-hydrobromids // *Helv. Chim. Acta.* 1964. V. 47, №3. P.695–704.
11. ORCA. An ab initio, DFT and semiempirical SCF-MO package at: <https://orcaforum.kofo.mpg.de/>
12. Neese F. The ORCA program system // *WIREs: Comput. Mol. Sci.* 2012. V. 2, №1. P.73–78.
13. Neese, F. Software update: the ORCA program system, version 4.0 // *WIREs: Comput. Mol. Sci.* 2018. V. 8, №1. P.e1327.
14. Møller C., Plesset M. S. Note on an approximation treatment for many-electron systems// *Phys. Rev.* 1934. V. 46, №7. P.618–622.
15. Weigend F., Häser M. RI-MP2: first derivatives and global consistency // *Theor. Chem. Acc.* 1997. V. 97, №1–4. P.331–340.
16. Dunning Jr. T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen // *J. Chem. Phys.* 1989. V. 90, №2. P.1007–1023.
17. Saitow M., Becker U., Riplinger C., Valeev E. F., Neese F. A new near-linear scaling, efficient and accurate, open-shell domain-based local pair natural orbital coupled cluster singles and doubles theory // *J. Chem. Phys.* 2017. V. 146, №16. P.164105.
18. Wheeler S.E., Houk K.N., Schleyer P.V.R., Allen W.D. A hierarchy of homodesmotic reactions for thermochemistry // *J. Amer. Chem. Soc.* 2009. V. 131, № 7. P.2547–2560.
19. S. E. Wheeler Homodesmotic reactions for thermochemistry // *WIREs: Comput. Mol. Sci.* 2011. V. 2, №2. P.204–220.
20. Писарев С. А., Палюлин В. А., Зефирова Н. С. Внутримолекулярное напряжение и конформационная энергия некоторых симметричных гетероаналогов бициклоло[3.3.1]нонана // *Доклады Академии Наук.* 2013. Т. 450, №2. С.185–188.
21. Bushmarinov I. S., Fedyanin I. V., Lyssenko K. A., Lapteva V. L., Pisarev S. A., Palyulin V. A., Zefirov N. S., Antipin M. Y. The “hokey sticks” effect revisited: the conformational and electronic properties of 3,7-dithia-1,5-diazabicyclo[3.3.1]nonane from the QTAIM perspective// *J. Phys. Chem. A.* 2011. V. 115, №45. P.12738–12745.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ПОДАНДОВ В ПРЕДРЕАКЦИОННЫХ КОМПЛЕКСАХ НА СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОСТЬ РЕАКЦИИ БИДЖИНЕЛЛИ

Бородина О.С., Овчинникова И.Г., Федорова О.В., Барташевич Е.В.

Южно-Уральский государственный университет (НИУ)
Институт Органического синтеза УрО РАН, Екатеринбург

Гидроксипролин содержащие поданды являются хиральными индукторами в реакции Биджинелли [1], которая является многостадийным процессом. Участие подандов в реакции может протекать по различным механизмам, в соответствие с этим возможно формирование промежуточных аддуктов подандов с дикетоном и бензальдегидом (рис. 2). Используя найденные ранее конформации подандов в растворах [2-4], были построены модели подандов и их аддуктов и использованы в метадинамическом моделировании [5] диффузионных стадий их взаимодействия с атакующими реагентами: 1) взаимодействие бензальдегида с подандом; 2) взаимодействие бензальдегида с аддуктом поданд – дикетон; 3) взаимодействие имина, образованного бензальдегидом и мочевиной, с аддуктом поданд – дикетон; 4) взаимодействие мочевины с аддуктом поданд – дикетон – бензальдегид.

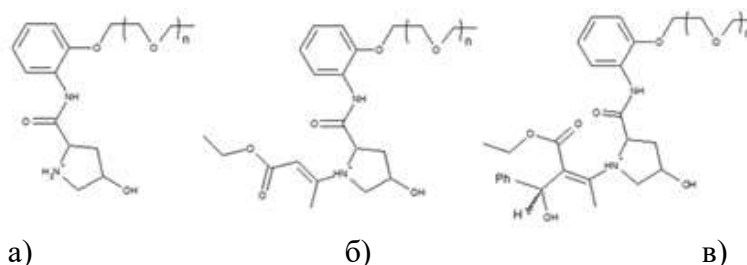


Рис. 1 – Фрагменты подандов (а) и аддукты подандов с дикетоном (б) и бензальдегидом (в)

Для каждого варианта метадинамики с каждым из подандов, а также для системы без хирального индуктора по накоплению реагентов преимущественно с *Re* или *Si* сторон был определен вклад диффузионной стадии в стереоселективность реакции. Таким образом, сопоставление полученных данных с экспериментальными [4] позволило определить наиболее вероятную стереоопределяющую стадию реакции для каждого из подандов (рис. 3).

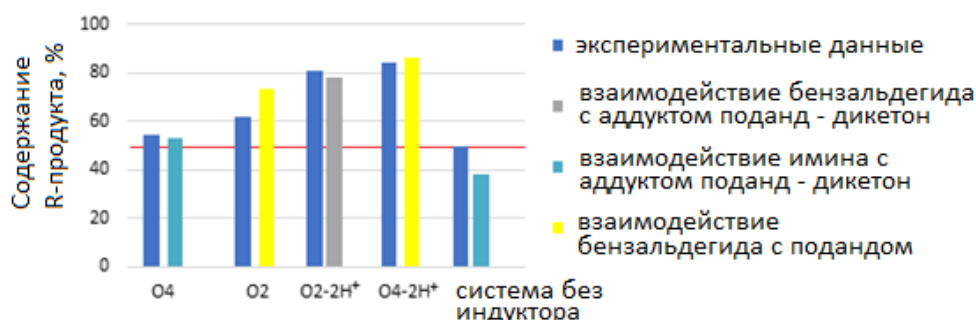


Рис. 2 - Диаграмма эксперимент – расчет, при определении расчетного содержания учитывались все молекулы реагента с входением в энергетические минимумы

В энергетических минимумах вариантов метадинамики, соответствующих экспериментальным данным по стереоселективности [1], находятся конформеры подандов и их аддуктов с определенной геометрической структурой. Для всех подандов в энергетических минимумах есть состояния, достаточно мало отличающиеся от изначальной конформации. Таким образом, изначальная конформация подандов, характеризующаяся

наличием таких внутримолекулярных связей, как N-H_p...O_h в молекуле поданда O4-2H⁺, малыми значениями двугранных углов O_{CH2}-C-N_a-H_a и N_a-C-C-N_p (поданд O2) определяет характер сближения реагентов только с одной из энантиотопных сторон (рис. 5 а, б).

С другой стороны, у подандов наблюдаются энергетические минимумы вдали от изначальной конформации, что говорит об их подвижности. Конформационная подвижность молекул подандов и их аддуктов позволяет направить взаимодействие с атакующими реагентами по одной из сторон за счет таких внутримолекулярных связей, как N-H_p...OCH₂ (поданд O4-2H⁺), либо по обеим сторонам за счет раскрытой конформации (поданд O2), что вносит вклад в стереоселективность (поданд O2-2H⁺, O4-2H⁺), либо ее снижение (поданд O4, O2) (рис. 5 в, г).

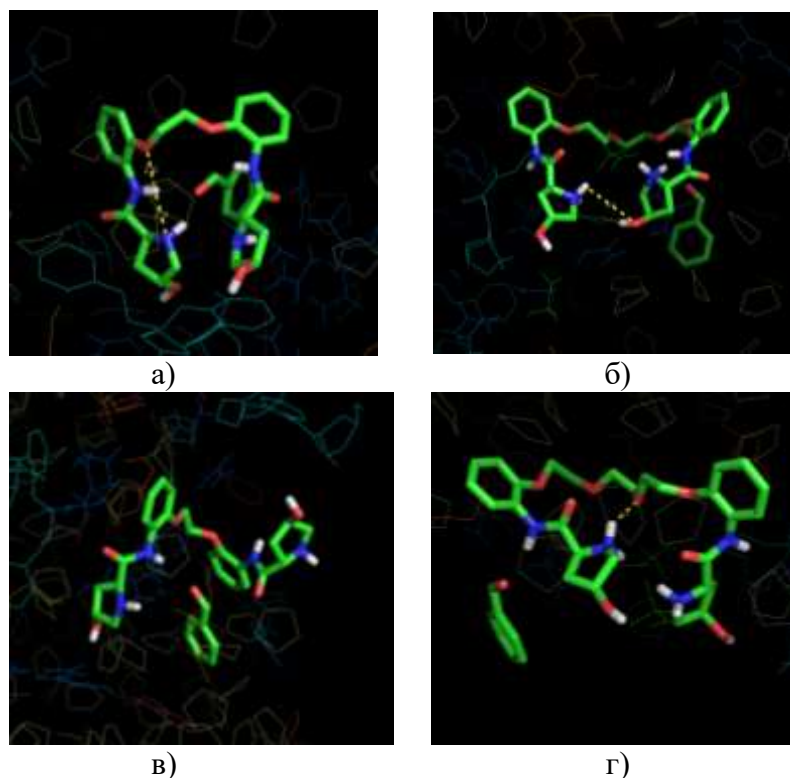


Рис. 3 – Стабилизированные конформации подандов в ходе метадинамики а) поданд O2, б) O4-2H⁺; изменение конформаций в ходе метадинамики в) поданд O2, г) O4-2H⁺

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, грант FENU 2020-0019.

1. Fedorova O. V. et al. 4-Hydroxyproline containing podands as new chiral catalysts for the asymmetric Biginelli reaction // *Mendeleev Commun.* 2018. Т. 28, № 4. С.357-358.
2. Borodina O.S., et al. Theoretical conformational studies of podands containing (2S, 4R)-4-hydroxyproline moieties // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2019. Т. 55, № 8. С.755–761.
3. Барташевич Е. В. и др. Комбинированный подход к конформационному анализу подандов на основе методов ЯМР и молекулярной динамики // *OrgChemBioTech-2020*, 2020. С.311-313.
4. Borodina O. et al. Pseudocyclic Form of 4-Hydroxypyrrolidine-2-carboxanilide Podands with Trioxyethylene Chain: Modeling, Conformational Search, and NMR Analysis // *J. Phys. Chem. A.* 2021. Т. 125, № 28. С.6029-6041.
5. Laio A., Gervasio F. L. Metadynamics: a method to simulate rare events and reconstruct the free energy in biophysics, chemistry and material science // *Rep. Prog. Phys.* 2008. Т. 71, №. 12. С.126601.

КВАНТОВАЯ ХИМИЯ ХРОМОФОРНЫХ ГРУПП ФОТОРЕЦЕПТОРНЫХ БЕЛКОВ

Боченкова А.В.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Фотоизомеризация протонированного основания Шиффа ретиналя – первичный процесс, приводящий к передаче зрительного сигнала. В белках фотохимическая реакция характеризуется большим квантовым выходом и проходит за сверхкороткие времена порядка 200 фс. Одна и та же хромофорная группа, входящая в состав различных фоторецепторных белков, способна поглощать различные диапазоны всего видимого спектра, что составляет основу цветного зрения. Вопрос о роли белкового окружения в молекулярном механизме зрения до сих пор остается открытым, что связано, в первую очередь, с малой изученностью фотофизических и фотохимических свойств самой хромофорной группы. В данной работе с помощью инвариантной многоконфигурационной квазивырожденной теории возмущений впервые исследован фотоотклик и времена жизни низшего электронно-возбужденного состояния изолированных хромофорных групп ретиналь-содержащих белков и их модификаций. Проведен анализ топографии поверхности потенциальной энергии возбужденного состояния вдоль возможных координат реакции и вблизи конических пересечений с основным состоянием. Установлено, что динамика релаксации первого электронно-возбужденного состояния в белках зрительной рецепции характеризуется такими же временами, как и фотоотклик изолированного 11-цис хромофора. Бактериальные родопсины, напротив, значительно уменьшают величину барьера в первом возбужденном состоянии полностью транс хромофора и, более того, меняют специфичность реакции изомеризации. Проведен анализ структуры и ширины вибронных полос в электронно-колебательных спектрах протонированного основания Шиффа ретиналя. Установлен доминирующий вклад негомогенного уширения, который связан с наличием заторможенного внутреннего вращения в основном электронном состоянии. Наличие движения большой амплитуды в основном электронном состоянии приводит к широкой полосе поглощения изолированной хромофорной группы во всем видимом диапазоне. Полученные результаты позволяют сделать вывод о механизме цветного зрения и о влиянии белкового окружения на специфичность и сверхбыстрые времена релаксации электронно-возбужденного состояния фоторецепторных белков. Показано, что управление фотохимическим превращением, подобно каталитическому действию белка, может быть осуществлено и вне белкового окружения за счет введения химических модификаций в структуру молекулы. Предложенная в данной работе модификация обладает однонаправленным вращением при фотоизомеризации. Это открывает путь для создания нового класса сверхбыстрых молекулярных моторов на основе модифицированных хромофорных групп ретиналь-содержащих белков, работа которых инициируется поглощением безопасного для живых тканей и организмов красного света.

1. Kiefer H.V., Gruber E., Langeland J., Kusochek P.A., Bochenkova A.V., Andersen L.H. Intrinsic photoisomerization dynamics of protonated Schiff-base retinal // *Nat. Commun.* 2019. Vol. 10. Art. № 1210.

2. Kusochek 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. Vol. 12. P. 8664-8671.

3. Gruber E., Kabylda A.M., Broendsted Nielsen M., Rasmussen A.P., Teiwes R., Kusochek P.A., Bochenkova A.V., Andersen L.H. Light Driven Ultrafast Bioinspired Molecular Motors: Steering and Accelerating Photoisomerization Dynamics of Retinal // *J. Am. Chem. Soc.* 2022. Vol. 144. № 1. P. 69-73.

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ПРОГНОЗ МЕЗОМОРФИЗМА ПРОИЗВОДНЫХ ПИРОМЕЛЛИТОВОЙ КИСЛОТЫ С ФРАГМЕНТАМИ ОКСАДИАЗОЛА

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

НИИ Наноматериалов, Ивановский государственный университет

Необходимость развития нанотехнологий увеличивает спрос на молекулярный дизайн и синтез новых мезогенных соединений с определенным набором свойств. Звездообразные структуры с фрагментами оксадиазола имеют ряд преимуществ по сравнению с другими гетероциклическими фрагментами. В частности, они обладают высокой термической и гидролитической стабильностью, устойчивостью к окислительной деструкции, фотолюминесцентными свойствами с высокими квантовыми выходами, хорошими электроно-акцепторными характеристиками и т. д. [1, 2]. Задача создания таких наноматериалов жидкокристаллической природы на основе априорного предсказания заданного типа мезоморфизма является важным направлением решения проблемы сокращения трудо- и энергозатрат при их дизайне и синтезе.

Целью настоящей работы является конструирование и прогноз мезоморфизма новых производных пиромеллитовой кислоты, содержащих фрагменты 1,3,4-оксадиазола **Ic** (рис. 1) с возможным проявлением люминесцентных свойств.

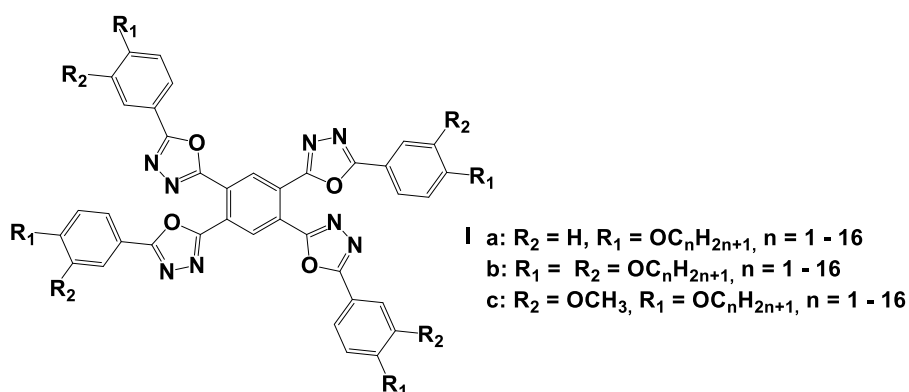


Рис. 1. Структурные формулы соединений **Ia–c** ($n = 1–16$)

Прогноз мезоморфизма осуществлялся с использованием метода, описанного ранее в работах [3, 4] для дискотических соединений. Суть метода заключается в построении молекулярных моделей соединений, расчете и анализе молекулярных параметров (MP) путем сравнения их расчетных значений с классификационным рядом (1).

$$K = 2,0 - 8,5; K_c = 1,0 - 2,6; K_p = 0,2 - 0,7; K_s = 0,25 - 1,0; \\ M_m = 0,2 - 0,8; M_r = 0,15 - 0,8; K_{ar} = 0,08 - 0,3 \quad (1),$$

где параметр K характеризует анизотрию молекулы в целом, а параметры K_c и K_p – центра и периферии, соответственно. Параметр K_s показывает степень замещенности центрального фрагмента периферийными заместителями. Параметр M_m учитывает соотношение масс центральной и периферийной частей. Параметр M_r учитывает степень окружения центрального ядра молекулы-дискогена периферийными заместителями. Параметр K_{ar} предложен с целью учета плотности упаковки периферийных заместителей.

К достоинствам данного метода относятся простота использования, малые затраты машинного времени и высокая степень достоверности прогноза (70 – 90 % и выше).

Ранее нами было показано, что метод прогнозирования мезоморфизма с помощью MP применим к производным пиромеллитовой кислоты **I a,b** (рис. 1) [5]. Расчеты MP были проведены по двум алгоритмам. По первому алгоритму в центральный фрагмент включены все жесткие фрагменты молекулы, углеводородные радикалы отнесены к периферии. По

второму алгоритму центральный фрагмент наряду с бензольным ядром содержит оксадиазольные фрагменты. Как показали расчеты, ожидать проявления мезоморфизма, характерного для дискотических мезогенов (*ДМ*), возможно только в случае использования второго алгоритма. В данной работе расчеты *МР* также проведены по двум алгоритмам (рис. 2).

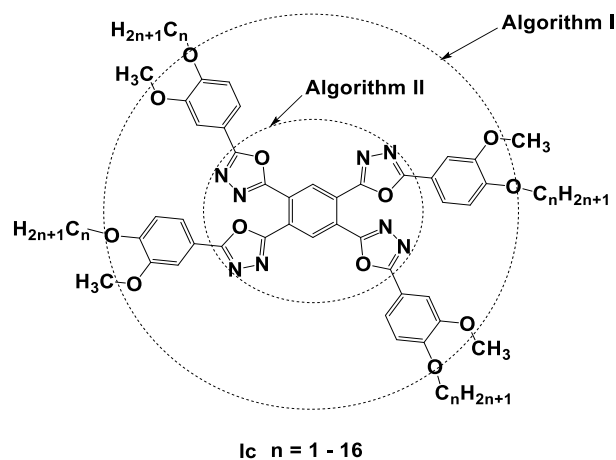


Рис. 2. Пример деления молекулярной структуры соединений **Ic** ($n = 1-16$) на центральную и периферийную части по алгоритмам I и II

Предварительное построение и оптимизация молекулярных моделей в определенной устойчивой конформации соединений **Ic** (рис. 3), проведены в пакете программ *HyperChem* с применением метода молекулярной механики ($ММ^+$).

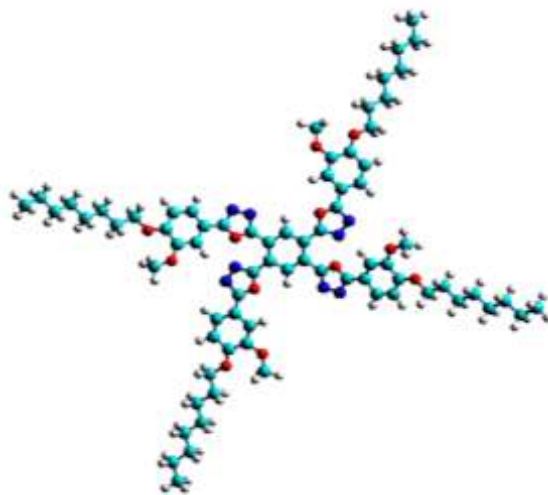


Рис. 3. Оптимизированная в одной из устойчивых конформаций модель молекулы соединения **Ic** ($n = 8$)

Из оптимизированных моделей соединений извлекались их геометрические характеристики и вводились в шаблон программы *ChemCard* [6] для расчета *МР* и последующего прогноза мезоморфизма в автоматическом режиме (рис. 4).

Существенное отклонение хотя бы одного из расчетных значений *МР* от граничных показателей классификационного ряда (1) свидетельствует о неспособности данного соединения к проявлению мезоморфных свойств, характерных для *ДМ*. Тогда как незначительные отклонения параметров в пределах 5–10 % указывают на возможность проявления латентной (скрытой) мезофазы.

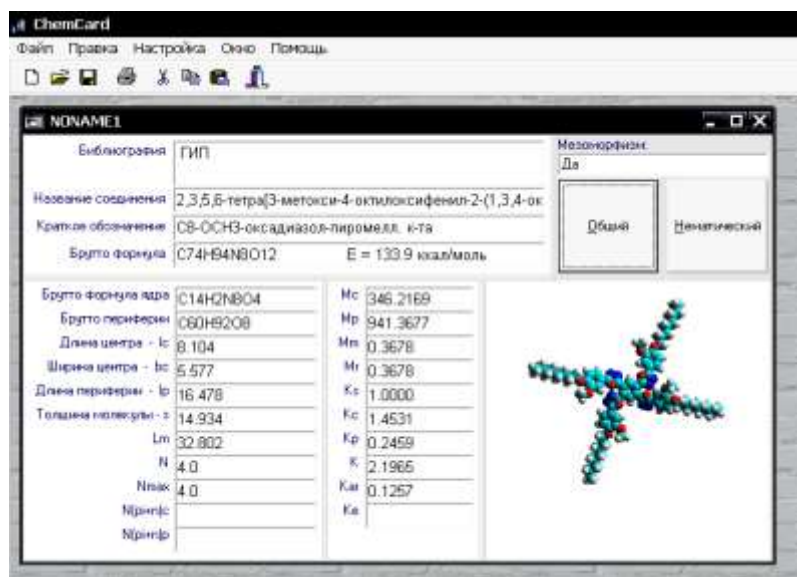


Рис. 4. Пример расчета MP по алгоритму II с использованием программы SMP ChemCard и результаты прогноза мезоморфизма для соединения **Ic** ($n = 8$)

Ниже, в табл. 1 представлены результаты прогноза мезоморфизма по алгоритму I для исследуемой серии соединений **Ic**.

Таблица 1.

Результаты прогноза мезоморфизма, характерного для DM , по алгоритму I для соединений **Ic**

n	E_{opt} ккал/моль	Значения молекулярных параметров						P
		M_m	M_r	K	K_p	K_c	K_{ar}	
1	110,45	6,44'	2,58'	4,61	4,14'	1,50	0,217	–
2	112,10	4,39'	1,76'	2,77	2,47'	1,32	0,212	–
3	115,78	3,33'	1,33'	2,62	1,81'	1,32	0,185	–
4	119,37	2,68'	1,07'	2,47	1,41'	1,32	0,165	–
5	122,99	2,25'	0,90'	2,42	1,16'	1,32	0,151	–
6	126,62	1,93'	0,77	2,44	0,98'	1,32	0,139	–
7	130,21	1,69'	0,68	2,28	0,85'	1,32	0,131	–
8	133,90	1,51'	0,61	2,20	0,75*	1,32	0,122	–
9	137,57	1,36'	0,54	2,15	0,67	1,32	0,116	–
10	141,23	1,24'	0,49	2,11	0,61	1,32	0,110	–
11	144,86	1,14'	0,45	2,08	0,56	1,31	0,104	–
12	148,47	1,05'	0,42	2,07	0,51	1,31	0,100	–
13	152,11	0,98'	0,39	2,05	0,47	1,32	0,096	–
14	155,75	0,91'	0,36	2,04	0,44	1,32	0,092	–
15	159,41	0,91'	0,36	2,03	0,41	1,32	0,083	–
16	163,06	0,81*	0,32	2,03	0,39	1,32	0,085	±

Примечание: E_{opt} – энергия оптимизации; $K_s = 0.40$; P – прогноз мезоморфизма, характерного для DM ; ' - обозначены значения MP , выходящие за границы классификационного ряда (1); * – значения MP , близкие к граничным значениям ряда (1)

Расчеты MP по алгоритму I показывают, что соединения **Ic** ($n = 1 - 15$) не способны проявлять мезоморфизм, характерный для DM . Лишь для соединения **Ic** ($n = 16$) прогноз равновероятный, что указывает на возможность проявления латентной (скрытой) мезофазы.

Таблица 2.

Результаты прогноза мезоморфизма, характерного для ДМ, по алгоритму II для **Ic**

<i>n</i>	<i>E_{ор}</i> , ккал/моль	Значения молекулярных параметров					<i>P</i>
		<i>M_m</i>	<i>K</i>	<i>K_p</i>	<i>K_c</i>	<i>K_{ar}</i>	
1	110,45	0,63	4,61	0,54	1,52	0,202	+
2	112,10	0,57	2,77	0,46	1,45	0,189	+
3	115,78	0,52	2,62	0,40	1,45	0,173	+
4	119,37	0,48	2,47	0,36	1,45	0,162	+
5	122,99	0,45	2,41	0,32	1,46	0,150	+
6	126,62	0,42	2,44	0,29	1,45	0,142	+
7	130,21	0,39	2,28	0,27	1,46	0,133	+
8	133,90	0,37	2,20	0,25	1,45	0,126	+
9	137,57	0,35	2,15	0,23	1,45	0,119	+
10	141,23	0,33	2,11	0,21	1,45	0,113	+
11	144,86	0,31	2,08	0,19*	1,45	0,108	±
12	148,47	0,30	2,07	0,19*	1,45	0,103	±
13	152,11	0,28	2,05	0,17'	1,45	0,099	–
14	155,75	0,27	2,04	0,17'	1,45	0,095	–
15	159,41	0,26	2,03	0,16'	1,45	0,091	–
16	163,06	0,25	2,03	0,15'	1,45	0,088	–

Примечание: $K_s = 1.00$; $M_r = M_m$; Расшифровку остальных обозначений см. в примечании к таблице 1.

Расчеты, проведенные с использованием алгоритма II, показывают, что десять соединений **Ic** ($n = 1 - 10$), являются потенциальными мезогенами с возможностью формирования ими мезофаз, характерных для ДМ. Для соединений **Ic** ($n = 11, 12$) прогноз равновероятный, для остальных структур – отрицательный.

Таким образом, установлено, что использование алгоритма II позволяет выявить больше соединений с положительным прогнозом мезоморфизма. Для проверки этого вывода и вывода по алгоритму I в настоящее время экспериментальным путем проводится синтез соединений **Ic**, $n = 8, 10, 12$.

Работа выполняется в рамках госзадания Минобрнауки РФ № FZZM-2020-0006

1. Акопова О.Б., Ковалева М.И. Молекулярный дизайн и синтез звездообразных дискотических мезогенов гетероциклической природы // Жидк. крист. их практич. использ. 2014. Т. 14, № 2. С. 21-57.

2. Roy B., De N., Majumdar K.C. Advances in metal-free heterocycle-based columnar liquid crystals // Chem. Eur. J. 2012. Vol. 18, No 46. P. 14560-14588.

3. Ковалева М.И., Акопова О.Б. Применение молекулярных параметров в прогнозировании мезоморфизма гетероциклических звездообразных дискотических соединений // Жидк. крист. и их практич. использ. 2015. Т. 15, № 2. С. 94-101.

4. Акопова О.Б., Ковалёва М.И., Усольцева Н.В., Капралова Т.С., Онучак Л.А. Использование молекулярных параметров в прогнозировании мезоморфизма звездообразных дискотических производных трифенилена // Жидк. крист. и их практич. использ. 2016. Т.16, № 4. С.91-98.

5. 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. С. 259-322.

6. Акопова О.Б., Акопов Д.А. Программа для ЭВМ «СМР ChemCard», № Гос. Рег. 2012610165, 10.01.2012.

КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ МОЛЕКУЛЯРНОГО КОМПЛЕКСА 4-МЕТИЛПИРИДИН-N-ОКСИДА С ТРИФТОРИДОМ БОРА

Викторчук Н.А., Белова Н.В., Слизнев В.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет

Исследования гетероциклических N-оксидов и их производных, выполненные различными методами, позволили установить их уникальные биологические и физико-химические свойства. Для N-оксидов характерны антимикробная, противовирусная, противогрибковая активность [1]. На основе гетероциклических N-оксидов разрабатываются лекарственные препараты. В литературе есть сведения о том, что уникальная биологическая активность N-оксидов позволяет их использовать в качестве ингибиторов в борьбе с различными вирусами, в том числе, ВИЧ [2]. Некоторые N-оксиды используются в фотонике с целью разработки новых материалов нелинейной оптики [3].

Согласно многочисленным исследованиям, биохимическая активность гетероциклических N-оксидов напрямую связана с процессами комплексообразования в живых организмах [4-6], причем комплексообразующие свойства N-оксидов принято связывать со свойствами семиполярной связи N→O. Кроме того, свойства связи N→O могут изменяться в зависимости от различных заместителей в гетероцикле [7]. Изменение заместителей дает широкие возможности для химических модификаций N-оксидов и позволяет влиять на их свойства как комплексообразователей.

Возможность образования координационных связей, не совпадающих по направлению со связью N-O, приводит к структурному разнообразию координационных соединений, где N-оксиды выступают как лиганды, наличие различных конформеров. В литературе обсуждается вопрос о природе взаимодействия N-оксидов с ν -акцепторами. Авторы [8, 9] связывают конформационное многообразие комплексов с возможностью перегибридизации атома кислорода. Предполагается возможность двух гибридных состояний атома кислорода в комплексах: sp^3 и sp^2 .

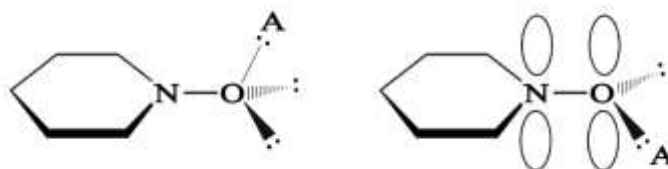


Рис.1. Структура соединений N-оксида пиридина с атомом кислорода в состоянии sp^3 - и sp^2 -гибридизации.

Авторами [9] отмечена противоречивость полученных экспериментальных данных о строении молекулярного комплекса 4-метилпиридин-N-оксида с BF_3 ($4-MePyO-BF_3$). Согласно результатам рентгеноструктурного анализа комплекса $4-MePyO-BF_3$ в кристаллической фазе ν -акцептор BF_3 располагается практически перпендикулярно плоскости гетероцикла. H^1 ЯМР исследование в растворе $CDCl_3$ и $DMCO-d_6$ показало наличие четырех различных химических сдвигов протонов, что авторы [9] объясняют существованием структуры, в которой группа BF_3 расположена в плоскости пиридинового цикла. Интересно отметить, что в случае комплекса 4-метоксипиридин-N-оксида с BF_3 ($4-MeOPyO-BF_3$) данные рентгеноструктурного анализа согласуются с результатами ЯМР. Авторы [9] предполагают, что в случае комплекса $4-MePyO-BF_3$ происходит перегибридизация атома кислорода в N-оксидной группе при переходе из одной фазы в другую. В случае же $4-MePyO-BF_3$ перегибридизации не происходит. Авторы [9] предполагают взаимосвязь между природой заместителя в гетероароматическом кольце и состоянием атома кислорода в N-оксидной группе.

В рамках данной работы изучены конформационные особенности молекулярного комплекса 4-метилпиридин-N-оксида с BF_3 .

Квантово-химические расчеты выполнялись в рамках теории функционала электронной плотности (функционал MO62X) с базисными наборами aug-cc-pVTZ с использованием программного пакета GAUSSSIAN 03 [10]. Визуализацию полученных результатов выполняли с помощью программы ChemCraft [11].

Конформационные особенности комплекса 4-MePyO-BF₃ путем сканирования ППЭ при изменении различных торсионных углов. Изменение соответствующих двугранных углов с шагом в 10° при оптимизации всех остальных геометрических параметров молекулы. Для стационарных точек ППЭ выполнялась полная оптимизация параметров и расчет частот колебаний с целью установления вида стационарной точки.

Полученные потенциальные кривые внутреннего вращения показаны на рис.2-4.

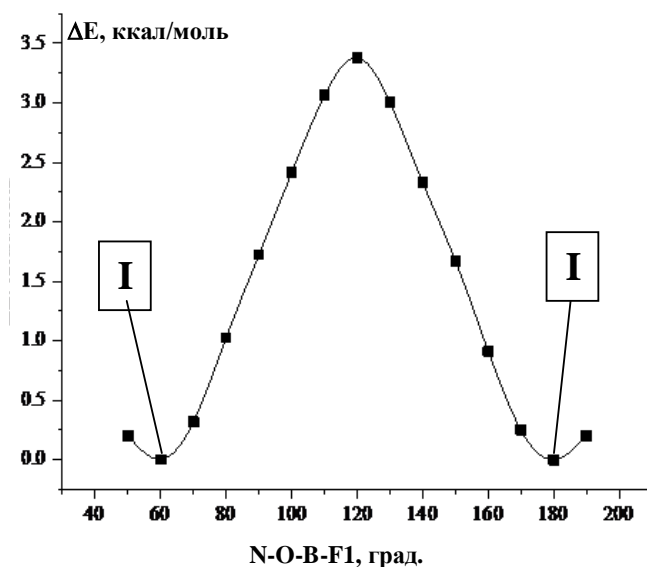


Рис.2. Потенциальная кривая внутреннего вращения в молекулярном комплексе 4-MePyO-BF₃, полученная при вращении группы OBF₃ (вокруг связи O-B).

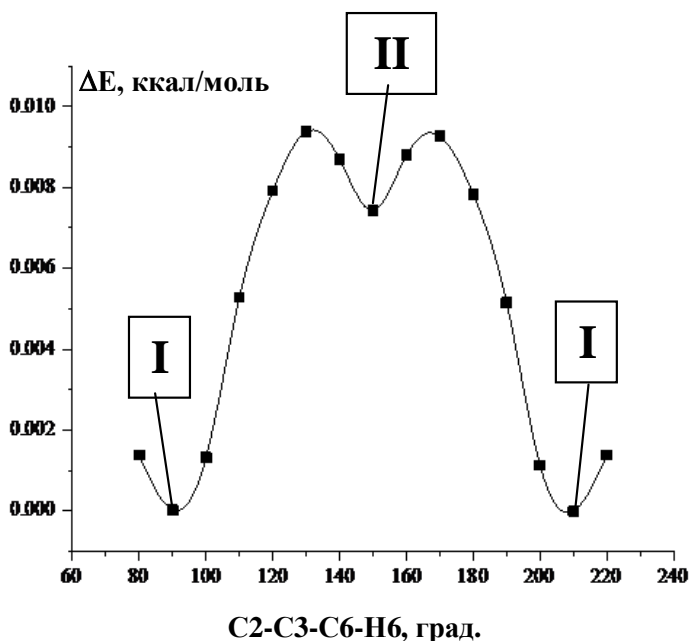


Рис.3. Потенциальная кривая внутреннего вращения в молекулярном комплексе 4-MePyO-BF₃, полученная при вращении группы CH₃ (вокруг связи C3-C6).

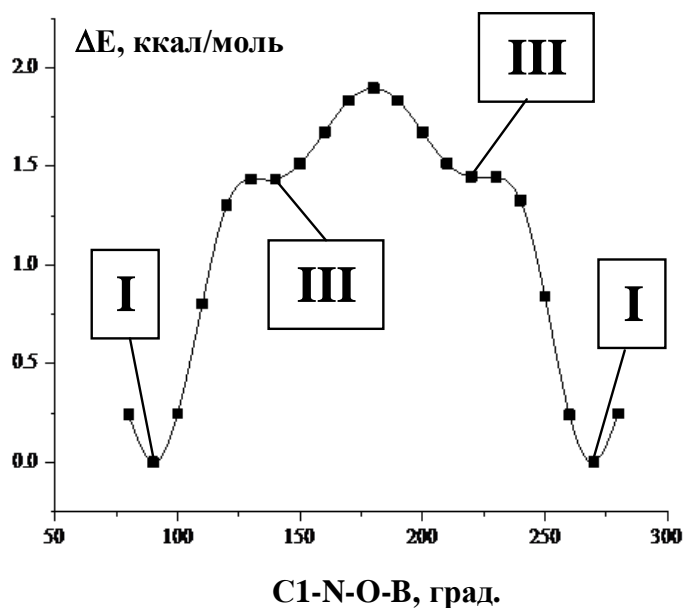


Рис.4. Потенциальная кривая внутреннего вращения в молекулярном комплексе 4- MePyO-BF_3 , полученная при вращении группы BF_3 (вокруг связи N-O).

Глобальному минимуму на ППЭ соответствует структура I (рис.5а). Данный конформер характеризуется плоским строением гетероцикла, группа BF_3 перпендикулярна пиридиновому кольцу. В метильной группе одна из связей C-H также перпендикулярна плоскости гетероцикла, причем связи B-O и $\text{H}_6\text{-C}_6$ расположены друг напротив друга.

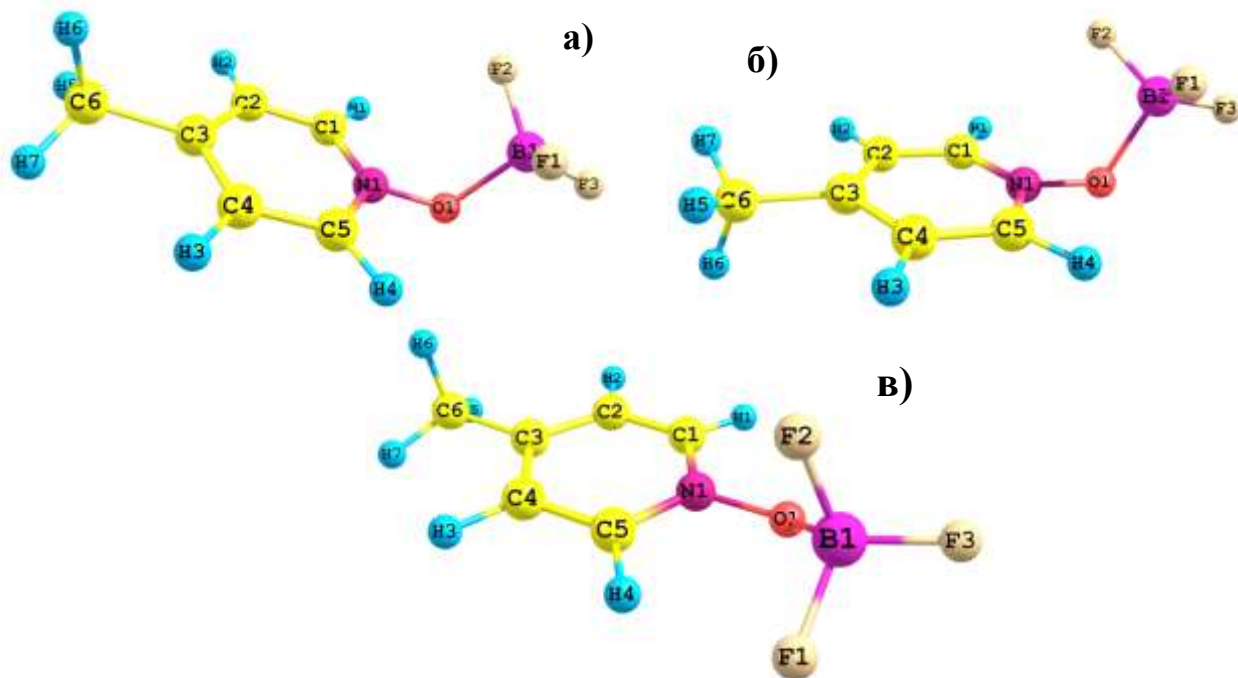


Рис.5. Строение конформеров комплекса 4-метилпиридин-N-оксида с BF_3
а) конформер I, б) конформер II, в) конформер III.

Конформер II (рис.5 б) отличается от конформера I расположением метильной группы: связь С6-Н6, перпендикулярная плоскости гетероцикла расположена в транс-положении относительно связи О-В.

Конформер III (рис.5 в) обнаружен при сканировании ППЭ с изменением торсионного угла С1-Н-О-В. Наличие данного конформера, возможно, связано с образованием внутримолекулярной водородной связи.

Следует отметить, что относительная энергия конформеров II и III не превышает 2 ккал/моль. Невысокие величины барьеров позволяют предположить структурную нежесткость комплекса. Таким образом, в зависимости от условий получения экспериментальных структурных данных возможна реализация той или иной устойчивой конфигурации комплекса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (грант FZZW-2020-0007)

1. Albini A., Pietra S. *Heterocyclic N-Oxides*. 1991, CRC: Boca Raton.
2. Balzarini J., Keyaerts E., Vijgen L., Fandermeer F., Stevens M., E. De Clercq, Egberick H., van Ranst M. Pyridine N-oxide derivatives are inhibitory to the human SARS and feline infectious peritonitis coronavirus in cell culture // *J. Antimicrobial Chemother.* 2006.V.57. P.472.
3. Verbiest T., Houbrechts S., Kauranen M., Claes K., Persoon A. Second-order nonlinear optical materials: recent advances in chromophore design // *J. Mater. Chem.* 1997. V.7. P.2175-2189.
4. Arata H., Shimizu M., Takamiya K. Purification and Properties of Trimethylamine N-Oxide Reductase from Aerobic Photosynthetic Bacterium *Roseobacter denitrificans* // *J. Biochem.* 1992. V.112. P. 470-475.
5. Takekawa K., Kitamura S., Sugihara K., Ohta S. Non-enzymatic reduction of aliphatic tertiary amine N-oxides mediated by the haem moiety of cytochrome P450 // *Xenobiotica*. 2001. V. 31. P. 11-23.
6. Takekawa K., Sugihara K., Kitamura S., Tatsumi K. Nonenzymatic reduction of brucine N-oxide by the heme group of cytochrome P450 // *Biochem. Mol. Biol. Int.* 1997. V.42. P. 977-981.
7. Belova N. V., Giricheva N. I., Fedorov M. S. Substituent effect on the properties of pyridine-N-oxides // *Struct. Chem.* 2015. V. 26. P. 1459-1465.
8. Андреев В. П. Молекулярные комплексы гетероароматических N-оксидов и ацетиленовых аминов с ν -акцепторами как модель исследования нуклеофильности и основности соединений с пространственно доступными реакционными центрами // Диссертация на соискание ученой степени доктора наук. 2007. 427с.
9. Андреев В. П., Тафеенко В. А., Ивашевская С. Н. Молекулярные комплексы гетероароматических N-оксидов с трифторидом бора // *ЖОХ*. 2014. Т. 84. С. 262-265.
10. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Montgomery J. A., Jr., Vreven J. T., Kudin K. N., Burant J. C., Millam J. M., Iyengar S. S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G. A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J. E., Hratchian H. P., Cross J. B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Ayala P. Y., Morokuma K., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Zakrzewski V. G., Dapprich S., Daniels A. D., Strain M. C., Farkas O., Malick D. K., Rabuck A. D., Raghavachari K., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cui Q., Baboul A. G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B. B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R. L., Fox D. J., Keith T., Al-Laham M. A., Peng C. Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P. M. W., Johnson B., Chen W., Wong, M. W. Gonzalez C., Pople, J. A. *Gaussian 03, Revision B.03, Gaussian, Inc.* // Pittsburgh PA, 2003.
11. Zhurko G. A., Zhurko D. A. ChemCraft version 1.6 (build 312). version 1.6 (build 312) ed: <http://www.chemcraftprog.com/index.html>.

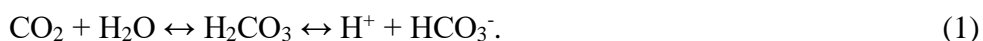
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СУЛЬФАНИЛИДОВ И КАРБОАНГИДРАЗЫ E. Coli

Вирзум Л.В.¹ Крылов Е.Н.²

¹ Ивановская государственная сельскохозяйственная академия им. Д.К.Беляева

² Ивановский государственный университет

Сульфонамидная группа сульфониламидов (RSO_2NH_2) является их ключевым структурным фрагментом, обеспечивающим ингибирование изомеров карбоангидраз (СА). Различные изомеры (изоцимы) этих ферментов катализируют процессы интерконверсии двуокиси углерода в гидрокарбонат-анион [1], иначе говоря, обратимую реакцию гидратации CO_2 (1) при координации этих реагентов с Zn^{+2} в активном центре фермента:



Известно, что сульфониламиды в анионной форме связывают катион цинка в активном центре СА атомом сульфамидного азота с высокими константами связывания K ($\log K = 4 \div 9$) [2]. Это связывание нарушает координацию Zn^{+2} с H_2O , необходимую для связывания CO_2 по схеме (1). В связи с этим описание взаимодействия ингибиторов с ферментом (степени ингибирования) представляет интерес как в теоретическом плане, так и с практической стороны [3]. Помимо взаимодействия с катионом цинка [4], сульфониламиды взаимодействуют с аминокислотным окружением [3].

Взаимодействие распределяется таким образом, что водородными связями сульфамид координируется с аминокислотами из окружения катиона цинка (в частности, с тирозином), а ионным атомом азота сульфамидной группы – с катионом цинка [5]. Вклад от этих двух видов взаимодействий может быть различным. Таким образом, активность ингибиторов определяется множеством факторов [7], поэтому обнаружение наиболее действенного фактора и оценка его эффективности представляется целесообразным. В этом плане представляет интерес метод дескрипторов молекулярной активности [8, 9].

Молекулярные дескрипторы являются численными характеристиками структурных особенностей молекул, отвечающие за проявление определенных химических и физико-химических свойств [8, 10]. К подобным ИРС относится, в частности, атомный электростатический потенциал V_{esp} (АЭП) [11]), определяемый как молекулярный электростатический потенциал (МЭП) на данном атоме.

В выборках относительно небольшого объема удается обнаружить простые корреляции биологической активности и простых физически обоснованных параметров молекул органических соединений. В неявной форме при этом используется хорошо работающий в таких выборках принцип линейности свободных энергий (ПЛСЭ).

Расчет структур замещенных ароматических сульфанилидов $\text{NH}_2\text{PhNHSO}_2\text{PhX}$ осуществлен программным комплексом ADF 2014.04 [16] на уровне теории DFT M06/6-311++G** с учетом неспецифической сольватации в среде H_2O в рамках метода SMD [17] (табл. 1) без ограничений по типу симметрии. Расчет зарядов проведен в схеме Хиршфельда.

В процессе расчета молекулы бензолсульфанилидов принимают геометрию син-конформеров, стабилизированных донорным эффектом заместителя с энергией стабилизации $\Delta E_{\text{стаб}}$ [(ккал/моль, (2)]. Расчетные структуры по относительному расположению ароматических колец, длинам связей и валентным углам сходны с таковыми, имеющими место в литературе [19].

$$\Delta E_{\text{стаб}} = (3.69 \pm 0.11) - (2.46 \pm 0.29) * \sigma(\text{пара-}Y), R = -0.967, SD = 0.247, N = 7, P = 0.00036 \quad (2)$$

Параметры структур $\text{NH}_2\text{PhSO}_2\text{NHPHx}$, для которых имеются данные по ингибированию карбоангидразы [20] и кислотности их по сульфамидной группе [21] приведены в табл. 1. Известно, что ингибирующая активность сульфониламидов, которые структурно подобны рассматриваемым сульфанилидам, определяется в основном кислотностью сульфамидной группы [22, 23]. Кислотность сульфониламидов в свою очередь определяется величиной молекулярного электростатического потенциала (АЭП) на сульфамидном атоме азота [24].

Таблица 1

Квантово-химические параметры молекул сульфанилидов $\text{NH}_2\text{PhSO}_2\text{NHPHx}$

N	X	- Q(N)	E(HOMO)	E(LUMO)	-Vesp(N)	log(1/C) [20]
1	4-NMe ₂	0.1482	-0.21417	-0.05266	8.382356	4.35
2	2-OMe	0.1449	-0.23482	-0.03743	18.390427	4.45
3	2-OEt	0.1456	-0.23516	-0.03737	18.391743	4.35
4	4-OMe	0.1400	-0.23686	-0.05426	18.371803	4.47
5	4-OEt	0.1428	-0.23542	-0.03938	18.379216	4.49
6	4-Me	0.1383	-0.24455	-0.05527	18.370209	4.66
7	2-Me	0.1394	-0.23682	-0.03836	18.377149	4.46
8	3-Me	0.1383	-0.24589	-0.05498	18.370001	4.60
9	H	0.1380	-0.24670	-0.05521	18.368047	4.80
10	3-OEt	0.1401	-0.23620	-0.04106	18.379891	4.80
11	3-OMe	0.1395	-0.23595	-0.03963	18.378492	4.80
12	4-Cl	0.1365	-0.24872	-0.05856	18.360669	4.89
13	4-Br	0.1377	-0.24927	-0.05889	18.361366	4.89
14	2-Br	0.1336	-0.24587	-0.05423	18.364544	4.99
17	3-Cl	0.1361	-0.25038	-0.05726	18.361127	5.10
18	3-Br	0.1384	-0.23719	-0.03967	18.364363	4.95
19	3-NO ₂	0.1381	-0.23745	-0.10768	18.350028	5.60
20	3-CF ₃	0.1391	-0.23707	-0.04077	18.359903	5.25
21	4-CF ₃ *)	0.1368	-0.25070	-0.04960	18.290542	5.40
22	4-CN	0.1338	-0.25582	-0.06674	18.350296	6.00
23	4-COMe	0.1380	-0.23816	-0.06947	18.362155	5.70
24	4-NO ₂	0.1179	-0.23787	-0.10446	18.331972	6.00
25	4-SO ₂ Me	0.1336	-0.23762	-0.05334	18.348014	5.85
26	2,3-Me ₂	0.1393	-0.23520	-0.03802	18.381410	4.32
27	2-Me,5-Cl	0.1356	-0.23596	-0.03928	18.366354	4.80
28	2-Me,6-Cl	0.1327	-0.23612	-0.03976	18.375089	4.80
29	3,4-Cl ₂	0.1391	-0.23839	-0.04113	18.359581	5.40
30	3,5-Cl ₂	0.1356	-0.25244	-0.05753	18.355988	5.55
31	2-Cl,4-OMe	0.1410	-0.23513	-0.03841	18.377892	4.77
32	2-OMe,4-Cl	0.1436	-0.23559	-0.03902	18.379958	5.10
34	2-Me-4-NO ₂	0.1188	-0.23762	-0.10384	18.335281	5.55
36	2-Br-4-NO ₂	0.1213	-0.23887	-0.10916	18.343731	5.64
38	2-Cl	0.1401	-0.23631	-0.04031	18.374733	5.55
						pKa [21]
1	3,5-(NO ₂) ₂	0.1259	-0.26349	-0.12228	18.331966	6.19 (6.10)
2	3-NO ₂ -5-Cl	0.1380	-0.25777	-0.11194	18.348151	6.92 (6.90)
3	4-NO ₂	0.1179	-0.23787	-0.10446	18.331972	6.97 (7.55)
4	3-NO ₂ -4-Cl	0.1475	-0.25283	-0.10278	18.356222	7.16 (7.90)
5	4-CN	0.1338	-0.25582	-0.06674	18.350296	7.36 (7.67)
6	4-SO ₂ NH ₂	0.1332	-0.25146	-0.05708	18.353482	7.45 (7.52)

7	3,5-Cl ₂	0.1356	-0.25244	-0.05753	18.355988	7.54 (8.13)
8	3-NO ₂	0.1381	-0.23745	-0.10768	18.350028	7.67 (7.55)
9	4-COMe	0.1380	-0.23816	-0.06947	18.362155	7.61 (8.78)
10	3-SO ₂ NH ₂	0.1503	-0.24473	-0.30872	18.366885	7.81 (7.52)
11	3-CN	0.1371	-0.23797	-0.05965	18.353740	7.83 (7.67)
12	3-Cl	0.1361	-0.25038	-0.05726	18.361127	8.28 (8.26)
13	3-COMe	0.1397	-0.24726	-0.07154	18.364535	8.34 (8.78)
14	4-Cl	0.1365	-0.24872	-0.05856	18.360669	8.56 (8.26)
15	3-OMe	0.1395	-0.23595	-0.03963	18.378492	8.72 (8.96)
16	H	0.1380	-0.24670	-0.05521	18.368047	8.97 (8.97)
17	3-Me	0.1383	-0.24589	-0.05498	18.370001	9.05 (9.16)
18	4-Me	0.1383	-0.24455	-0.05527	18.370209	9.25 (9.16)
19	4-OMe	0.1400	-0.23686	-0.05426	18.371803	9.34 (8.97)
21	4-NMe ₂	0.1482	-0.21417	-0.05266	18.382356	9.46 (8.92)

) Расчет на уровне теории M06/6-31+G. Нумерация точек дана по [20, 21]. Q(N) – заряд на атоме сульфамидного азота, Vesp(N) – атомный электростатический потенциал на этом атоме, а.е. В скобках приведены рассчитанные в [21] величины рKa. С – действующая концентрация ингибитора.

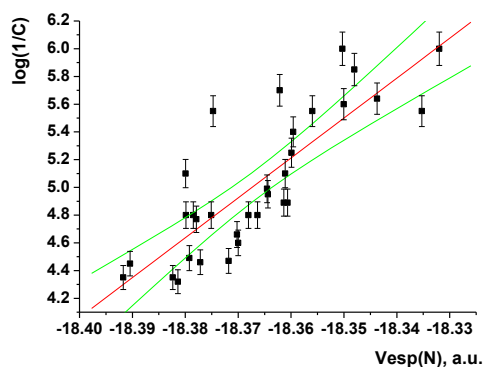


Рис. 1. Ингибирующая активность сульфанилидов NH₂PhSO₂NHPhX как функция АЭП на атоме сульфамидного атома азота.

Коэффициент корреляции (к рис. 1) зависимости (3) проходит проверку на статистическую значимость по стандартной методике.

$$\log(1/C) = (533.59 \pm 65.94) + (28.78 \pm 3.59) \cdot \text{Vesp}(N), R = 0.827, SD = 0.293, N = 32, P < 0.0001 \quad (3)$$

Симбатный характер зависимости (2) (рис. 1) свидетельствует о определяющем вкладе атомного электростатического потенциала (АЭП) во взаимодействие ингибитора с катионом цинка в активном центре фермента. Чем более отрицателен АЭП, тем менее кислым является сульфанилид из-за усиления связи N-H в сульфамидном фрагменте молекулы и тем большая концентрация (С) ингибитора требуется для эффективного ингибирования фермента (левая часть графика на рис. 1). Аналогичная картина наблюдается для взаимодействия сульфониламидов с α-карбоангидразой II [22] в соответствии с их кислотными свойствами [23]. Отклонения от линейной корреляции вызваны вкладом гидрофобных и иных взаимодействий скелета ингибитора (scaffold) с аминокислотным окружением полости активного центра фермента. Для данной выборки этот вклад можно оценить по величине $1 - R^2$ (0.316), представляющей собой вклад случайных – с точки зрения статистики, однако не случайных с точки зрения физико-химических - а именно гидрофобных - взаимодействий в общее ингибирование.

Таким образом, вклад АЭП в ингибирование примерно вдвое превышает вклад гидрофобных взаимодействий. Близкая к линейной корреляция между кислотностью сульфанилидов и АЭП (3) подтверждает сказанное выше в соответствии с данными [22, 23].

Отклонения от корреляционной прямой (3) вызваны, вероятно, отличиями в сольватации сульфанилидов и их анионов в водной среде из-за различий в структурах.

$$pK_a = (-1119.37 \pm 138.81) + (61.41 \pm 7.56), R = 0.886, SD = 0.437, N = 20, P < 0.0001. \quad (3)$$

Остальные дескрипторы – электронный химический потенциал, жесткость и электрофильность – не дают столь однозначных линейных корреляций на активность ингибиторов и в данном контексте не рассматриваются.

1. Supuran C. T. // *Nat. Rev. Drug. Discov.* Nature Publishing Group. 2008. Vol. 7. N 2. P. 168–181.
2. Srivastava P., Srivastava Sh., Soni A. K., Singh R. K. Quantitative structure-activity relationship study of benzene sulfonamides as inhibitor of carbonic anhydrase based on quantum chemical descriptor // *J. Comp. Meth. Mol. Des.* 2012. Vol. 2. N 3. P. 99 – 106.
3. Supuran C. T. How many carbonic anhydrase inhibition mechanisms exist? // *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.* 2016. Vol. 31. N 3. P. 345 – 360. DOI 10.3109/14756366.2015.1122001
4. Kimura E. Model Studies for Molecular Recognition of Carbonic Anhydrase and Carboxypeptidase. // *Acc. Chem. Res.* 2001. Vol. 34. N 2. P. 171 - 179.
5. Chiaramonte N., Bua S., Ferraroni M., Nocentini A., Bonardi A., Bartolucci G., Durante M., Lucarini L., Chiapponi D., Dei S. // *Eur. J. Med. Chem.* 2018. Vol. 151. P. 363 – 375.
7. Alterio V., Di Fiore A., D'Ambrosio K., Supuran C.T., De Simone G. Multiple binding modes of inhibitors to carbonic anhydrases: how to design specific drugs targeting 15 different isoforms? // *Chem. Rev.* 2012. Vol. 112. Iss. 8. P. 4421–4468.
8. Todeschini R. Consonni V. Molecular descriptors for chemoinformatics. Vol. 41. / Mannhold R., Kubinyi H., Timmerman H., Ed. 2nd, Revised and Enlarged Edition. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2009. 1257 p.
9. Theoretical aspects of chemical reactivity. / Toro-Labbe A., Ed. Oxford: Elsevier. 2007. 322 p.
10. Kubinyi H. QSAR: Hansch analysis and related approaches. N.-Y.: Wiley-VCH. 1993. 240 p.
11. Politzer P., Murray J. S. Molecular electrostatic potentials. Some observations. / In: Concepts and methods in modern theoretical chemistry. / Ghosh S. K., Chattaraj P. K., Eds. N.-Y.: CRC Press. 2013. P. 181 – 199 (450 p.).
16. Baerends E.J., et al. ADF2014. SCM. Theoretical Chemistry. Vrije Universiteit. Amsterdam. The Netherlands. 2014. <http://www.scm.com>. Посл. обр. 12.12.2021.
17. Marenich A. V., Cramer C. J. Truhlar D. G. G. Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions // *J. Phys. Chem. B* 2009. Vol. 113. N 18. P. 6378 – 6396.
19. National Center for Biotechnology Information. 2021. PubChem Compound Summary. CID 69772, 4'-Nitro-p-toluenesulfonanilide.
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/4-Nitro-p-toluenesulfonanilide>
20. Thakur A., Thakur M., Khadikar P.V. QSAR study on inhibition of E. Coli by sulfonamides. // *ARKIVOC.* 2006. P. 87 – 102.
21. Thakur A. QSAR study on benzenesulfonamide dissociation constant pK_a: physicochemical approach using surface tension. // *ARKIVOC.* 2005. P. 49 58.
22. Крылов Е.Н., Вирзум Л.В. Квантово-химический анализ взаимодействия алкиларилсульфонамидов с α-карбоангидразой hCA II. // Буглеровские сообщения. 2021. Т. 66. № 5. С. 11 – 24.
23. Maren T. H., Conroy C. W. A New Class of Carbonic Anhydrase Inhibitor // *J. Biol. Chem.* 1993. Vol. 268. N. 35. P. 26233 – 26239.
24. Крылов Е. Н., Вирзум Л. В. Кислотность арилсульфониламидов как функция квантово-химических параметров атома сульфамидного азота // Известия Академии наук. Серия химическая. 2019. № 3. С. 527 – 531.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МОНО- И ОЛИГОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИОНОВ ПАЛЛАДИЯ И МЕДИ В МАСС-СПЕКТРАХ РАСТВОРОВ

Власова Ю. С.^{1,2}, Полинский М. В.^{1,2}, Бондаренко А.А.³, Анаников В.П.^{1,2}

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

²Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,

³Санкт-Петербургский государственный университет.

Механизмы реакций кросс-сочетания, катализируемых соединениями меди и палладия, проблематично изучить, не обладая знаниями о химической структуре интермедиатов и каталитически активных центров [1]. При использовании катализаторов, нанесенных на подложку с высоким показателем вымывания активных частиц («личинга») [2], для анализа реакционной смеси можно использовать метод масс-спектроскопии с электрораспылением (ESI-MS). Однако этот метод не позволяет узнать строение частиц, что мы постарались исправить в настоящей работе с помощью квантово-химических расчетов.

Сначала была проведена расшифровка сигналов в спектрах растворов CuCl и PdCl₂, в ацетонитриле, а также их смеси. Данные соли относятся к стандартным прекатализаторам в реакциях кросс-сочетания и функционализации. При этом и координирующий растворитель ацетонитрил часто используется в реакциях данного типа. Кроме этого, был проведен масс-спектрометрический анализ продуктов вымывания палладия (II) с различных подложек в диметилформамиде в режиме регистрации положительных и отрицательных ионов. В масс-спектрах в зависимости от материала подложки и растворителя наблюдались различия в детектировании сигналов.

Методом Борн-Оппенгеймеровской молекулярной динамики была показана высокая конформационная подвижность кластеров в условиях времяпролетного масс-анализатора (в вакууме). С помощью симуляции метадинамики и DFT-расчетов были найдены низкоэнергетические изомеры для каждого иона, а их структура и природа химических связей в них исследованы в ходе топологического анализа электронной плотности по Бейдеру (QTAIM).

Симуляция молекулярной и мета-динамики проводилась с гамильтонианом GFN2-xTB [3], последующая оптимизация геометрии проведена на уровне теории OLYP-D3(BJ)/ma-def2-SVP. Расчёты по теории функционала электронной плотности проведены в программном пакете ORCA 4.1.2 [4]. Метод ZORA использовался при расчете распределения электронной плотности для дальнейшего анализа в рамках QTAIM в программе AIMALL.

1.Sperger T. et al. Computational Studies of Synthetically Relevant Homogeneous Organometallic Catalysis Involving Ni, Pd, Ir, and Rh: An Overview of Commonly Employed DFT Methods and Mechanistic Insights // *Chem. Rev.* 2015. Vol. 115, № 17. P. 9532–9586.

2.Eremin D.B., Ananikov V.P. Understanding active species in catalytic transformations: From molecular catalysis to nanoparticles, leaching, “Cocktails” of catalysts and dynamic systems // *Coord. Chem. Rev.* Elsevier B.V., 2017. Vol. 346. P. 2–19.

3.Bannwarth C., Ehlert S., Grimme S. GFN2-xTB - An Accurate and Broadly Parametrized Self-Consistent Tight-Binding Quantum Chemical Method with Multipole Electrostatics and Density-Dependent Dispersion Contributions // *J. Chem. Theory Comput.* American Chemical Society, 2019. Vol. 15, № 3. P. 1652–1671.

4.Neese F. The ORCA program system // *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 2012. Vol. 2, № 1. P. 73–78.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И КОНФОРМАЦИОННЫЙ СОСТАВ ЗАМЕЩЕННЫХ КОМПЛЕКСОВ ФТАЛОЦИАНИНА С АЛЮМИНИЕМ И ЦИНКОМ

Вьялкин Д.А., Жабанов Ю.А., Казарян К.Ю., Тихомирова Т.В.

Ивановский государственный химико – технологический университет

Металлофталоцианины обладают уникальной сопряженной ароматической π -системой, которая обеспечивает их высокую оптическую активность, химическую и термическую стабильность [1]. Кроме того, развита синтетическая химия описываемых соединений, что позволяет получать макроциклы фталоцианина с функциональными заместителями в периферических и непериферических положениях, что открывает практически неисчерпаемые возможности этих молекул [2-3].

Известно [4], что тетразамещенные фталоцианины образуются в виде смеси четырех изомеров положения – рандомеров в различных соотношениях. В связи с этим определить наиболее предпочтительное строение комплексов является важной задачей.

Геометрическое и электронное строение комплексов фталоцианина алюминия и цинка, замещенных в 3/4 положении 4-циклогексилфенокси (Рисунок 1), проводилось с помощью метода теории функционала плотности (DFT, функционал B3LYP) в комбинации с базисным набором dgdzvp. Расчеты осуществлялись с помощью программы GAUSSIAN 09. Для определения конформационного состава рассматриваемых соединений был использован метод gfn2, реализованный в программном пакете CREST.

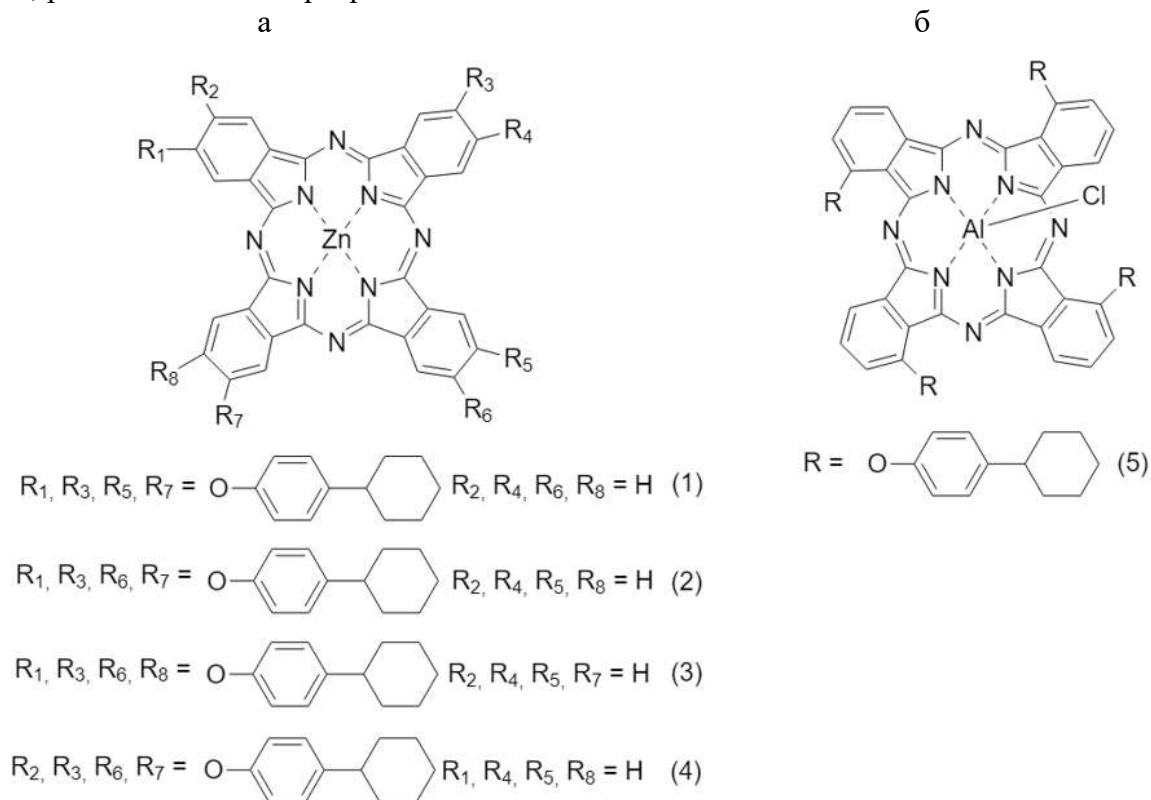


Рис. 1. Структурные формулы металлокомплексов фталоцианина цинка (а) и алюминия (б).

Были получены оптимизированные структуры комплексов фталоцианинов цинка и алюминия (Рисунок 2).

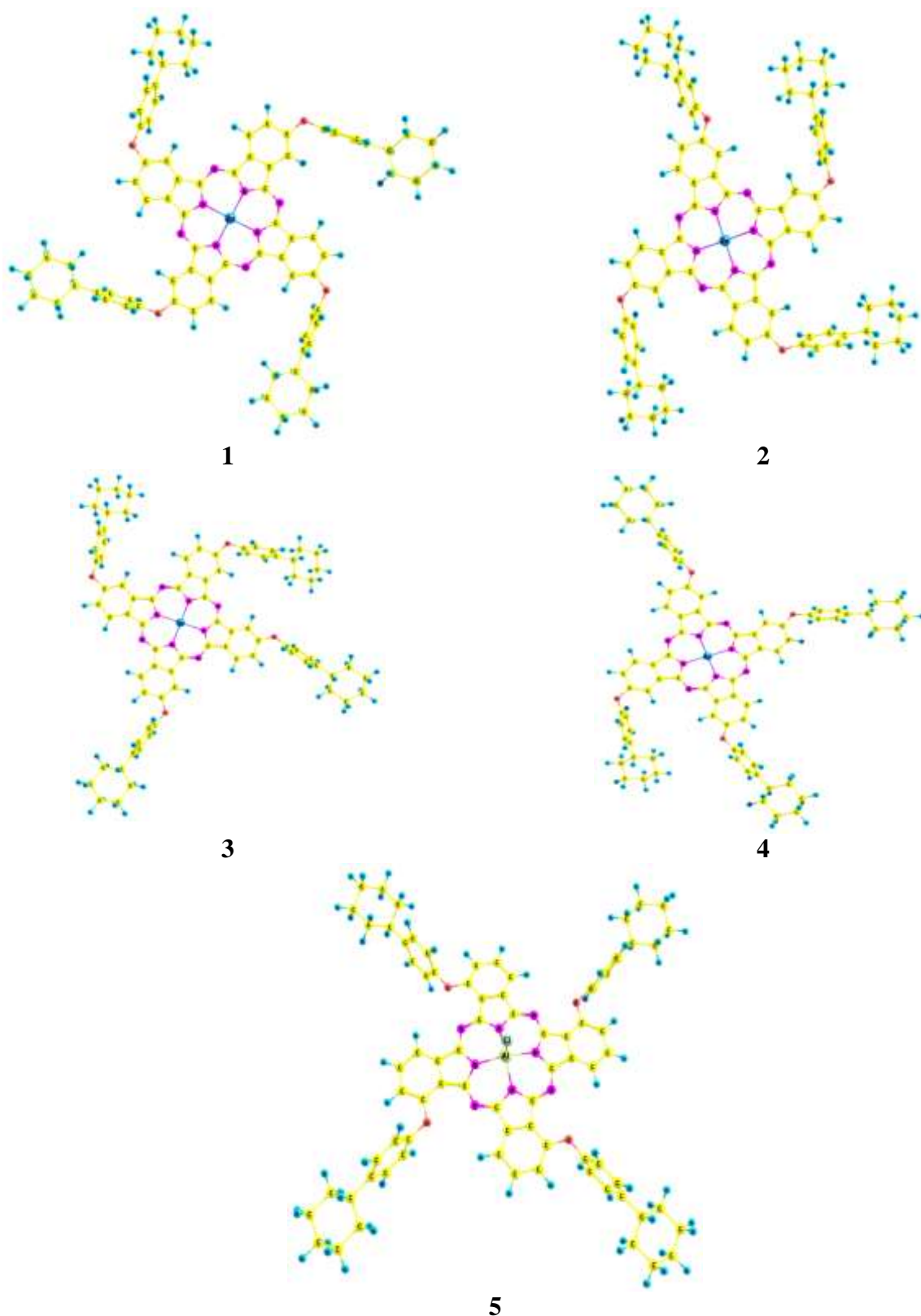


Рис. 2. Оптимизированные структуры соединений **1**, **2**, **3**, **4**, **5**.

С помощью программы CREST (метод *gfn2*) было обнаружено, что в случае соединений **1** – **5** возможно существование 56, 116, 107, 132, 60 конформеров, соответственно. Следует так же отметить, что, в случае соединения **5** происходит изменение плоскости макроцикла, радикалы «притягиваются» к аксиальному заместителю (хлор) и

структура становится похожа на «спираль» (Рисунок 3). В случае с соединениями **1** - **4** такого замечено не было.

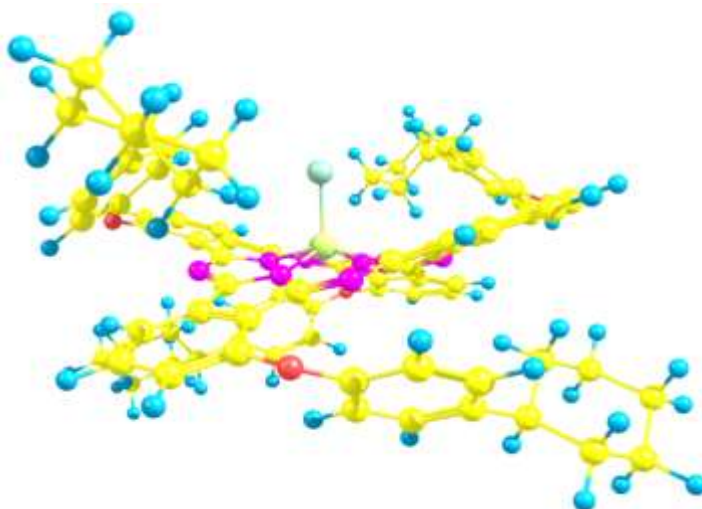


Рис. 3. Оптимизированная структура комплекса **5** методом gfn2.

Стоит отметить, что при оптимизации комплекса **5** с учетом дисперсионных взаимодействий по методу Гримме [5] (B3LYP-D3) была также получена структура в форме спирали, а использование функционала CAM-B3LYP не приводит к такому эффекту. Электронные спектры поглощения (ЭСП), смоделированные методом TDDFT для структур соединения **5**, полученных с использованием поправок Гримме на дальние взаимодействия (B3LYP-D3) и функционала CAM-B3LYP представлены на рисунке 4.

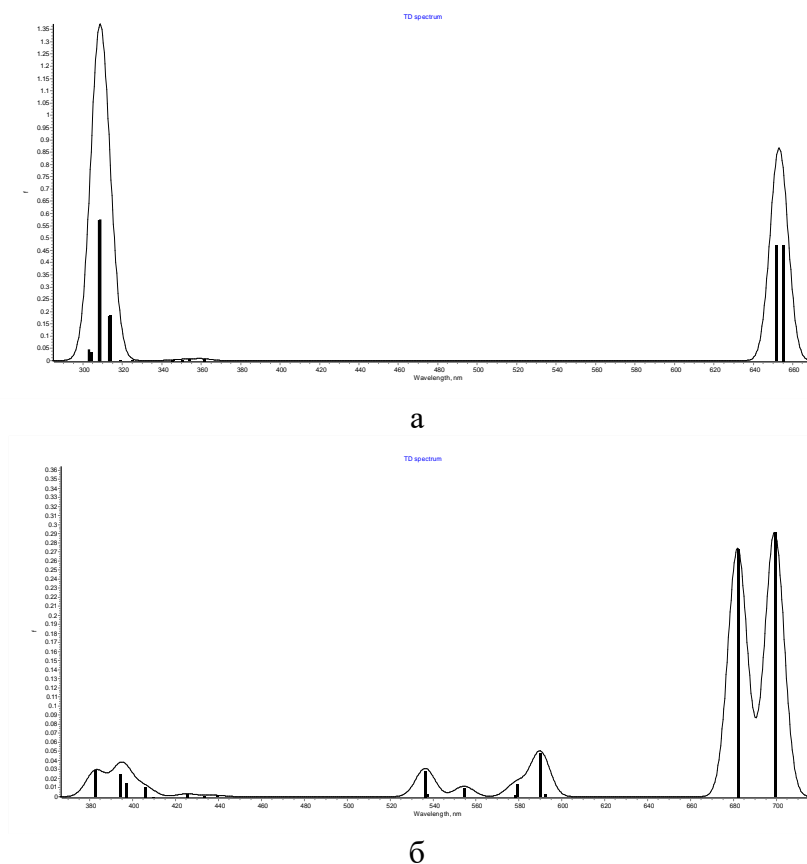


Рис. 4. Теоретические электронные спектры поглощения соединения **5**, полученные методом TDDFT с использованием функционала CAM-B3LYP (а) и поправки Гримме (B3LYP-D3) (б).

Экспериментальный спектр поглощения соединения **5** в видимом диапазоне и в ближней ультрафиолетовой области представлен на рисунке 5. Сравнивая теоретические и экспериментальные ЭСП можно отметить большую схожесть теоретического и экспериментального спектра поглощения в случае поправки Гримме. Таким образом, можно сделать вывод, что реализация структуры соединения **5**, имеющей форму «спирали», более вероятна.

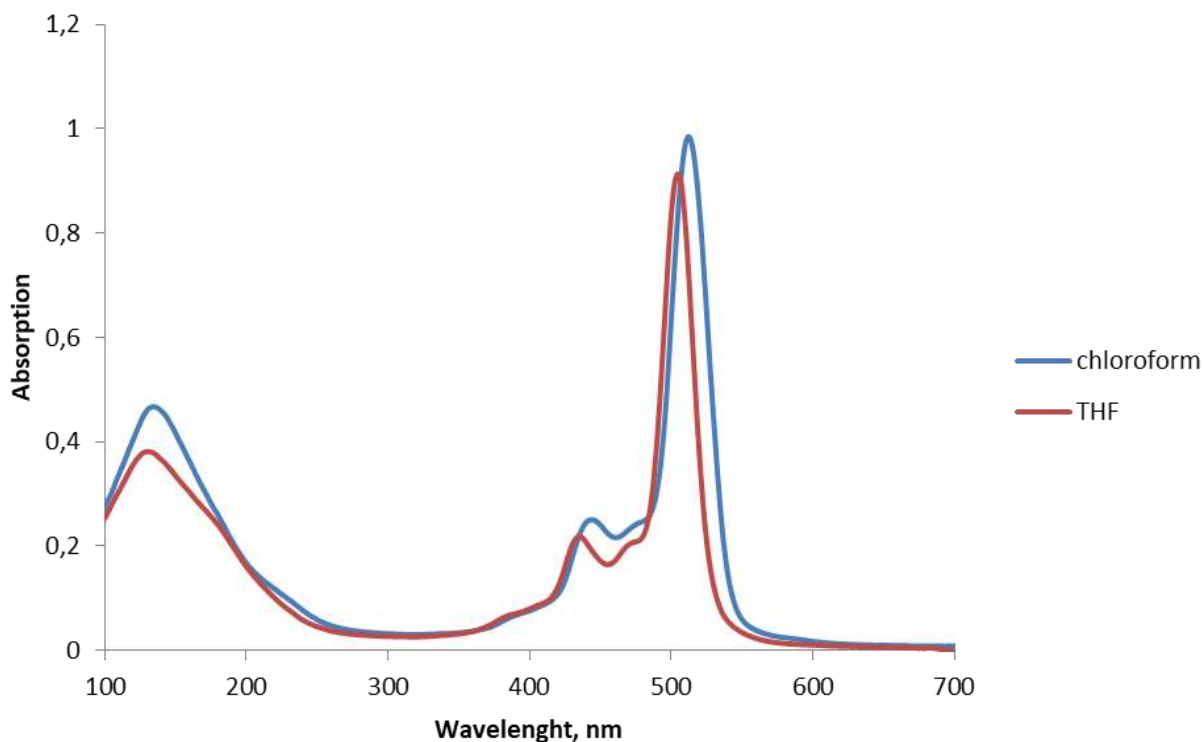


Рис. 5. Электронные спектры поглощения соединения **5** в хлороформе и ТГФ.

Квантово-химические расчеты выполнены при поддержке гранта РФФ 21-73-10126.

1. Thomas A. L. Phthalocyanine Research and Applications // CRC Press. 1990.
2. Kadish K.M., Smith K. M., Guillard R. The Porphyrin Handbook // Eds. Academic Press: Elsevier Science (USA). 2003. Vol. 15. 3925 p.
3. Nemykin V.N., Lukyanets E.A. Synthesis of substituted phthalocyanines // Arkivoc. 2010. Vol. 2010. P. 136–207.
4. Rager C., Schmid G., Hanack M. // Chem. Eur. J. 1999, Vol. 5, P. 280-288.
5. 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 // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. N.15. P. 154104–154119.

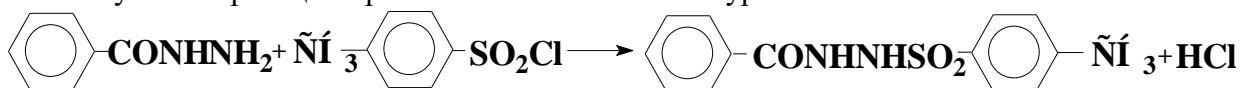
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ БЕНЗГИДРАЗИДА С 4-МЕТИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОНИЛХЛОРИДОМ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Двойникова А.В., Кочетова Л.Б., Кустова Т.П.

Ивановский государственный университет

Ранее нами проводилось моделирование механизмов реакций бензгидразида с 3-нитробензолсульфонилхлоридом и бензолсульфонилхлоридом в газовой фазе [1]. В настоящей работе с целью изучения влияния заместителя в ароматическом кольце сульфонилхлорида на механизм сульфонирования гидразидов нами проведено квантово-химическое моделирование механизма взаимодействия бензгидразида с 4-метилбензолсульфонилхлоридом (4-МБСХ) в газовой фазе путем построения поверхности потенциальной энергии (ППЭ) реакции. Расчеты проводились методом HF//6-31G(d) с помощью программного пакета Firefly 7.1g [2].

Изучаемая реакция протекает в соответствии с уравнением:



Поскольку взаимодействующие молекулы содержат довольно много атомов, расчет ППЭ учитывающей изменения всех 3N-6 независимых координат, не представляется возможным. Нами была рассчитана трехмерная ППЭ, в координатах расстояния между атомами серы сульфонилхлорида и азота первичной аминогруппы гидразида $r(\text{S-N})$, (его изменяли в интервале 1,5 - 4,5 Å с шагом 0,1 Å), и угол атаки молекулы бензгидразида ($\angle \text{C}_{\text{Ar}}\text{SN}$), (изменяли от 90° до 180° с шагом 10°). В каждой точке ППЭ указанные координаты фиксировали, и проводили полную оптимизацию геометрии системы.

На рис. 1 показана полученная ППЭ реакции бензгидразида с 4-МБСХ в газовой фазе в виде трехмерного изображения (а) и контурной карты (б).

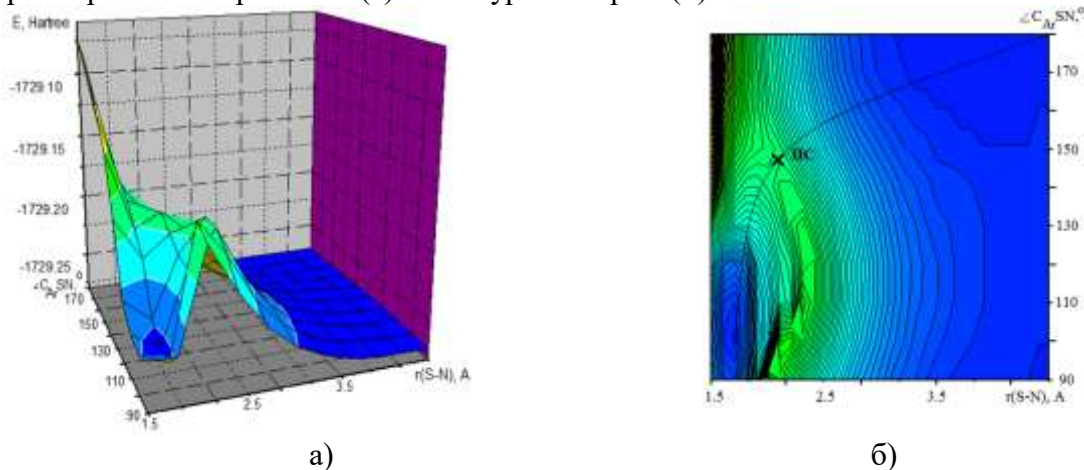


Рис. 1. ППЭ реакции бензгидразида с 4-МБСХ в газовой фазе

Полученная ППЭ имеет форму, характерную для реакций сульфонирования аминосоединений: на ней имеется единственный путь минимальной энергии, который начинается аксиальной атакой молекулы бензгидразида на сульфонильный центр под углом $\angle \text{C}_{\text{Ar}}\text{SN} = 180^\circ$, с единственной седловой точкой, что свидетельствует о том, что изучаемая реакция протекает в одну стадию без образования интермедиатов. В дальнейшем, угол атаки нуклеофила (бензгидразида) уменьшается до 147° в седловой точке реакции и до 100° - в продукте. Полученная форма ППЭ свидетельствует о протекании изучаемой реакции по механизму бимолекулярного согласованного нуклеофильного замещения $\text{S}_{\text{N}}2$.

Седловая точка соответствует расстоянию $r(\text{S-N}) = 2,071 \text{ \AA}$, минимум на ППЭ, соответствующий образованию продуктов реакции, достигается при $r(\text{S-N}) \approx 1,8 \text{ \AA}$.

Положение седловой точки, соответствующей переходному состоянию реакции, устанавливали на основании анализа рассчитанной потенциальной поверхности. Расчет параметров активированного комплекса проводили с использованием команды SADPOINT. Результаты расчета приведены в табл. 1 и на рис. 2.

Таблица 1.

**Геометрические
характеристики
активированного комплекса
газофазной реакции
бензгидраза с 4-МБСХ**

Параметр	Значение
Длина связи S-N, \AA	2.071
$P(\text{S-N})$	0.37
Длина связи S-Cl, \AA	2.680
$P(\text{S-Cl})$	0.43
Длина связи N-H, \AA	1.004
Расстояние H-Cl, \AA	2.466
$\angle \text{C}_{\text{Ar}}\text{SN}, ^\circ$	147.4
$\angle \text{ClSNH}, ^\circ$	50.22

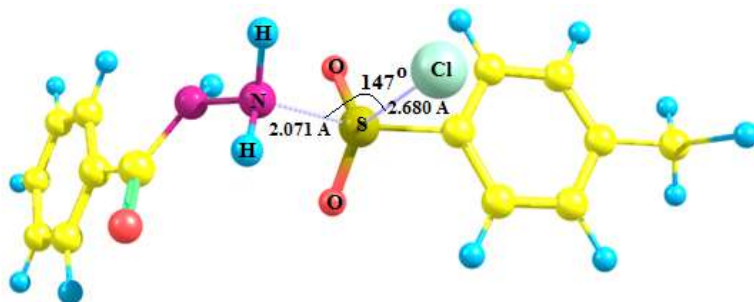


Рис. 2. Структура активированного комплекса реакции бензгидраза с 4-МБСХ в газовой фазе

Реакционный центр в активированном комплексе реакции бензгидраза с 4-МБСХ имеет структуру промежуточную между тригонально-бипирамидальной и тетрагонально-бипирамидальной вследствие изменения угла атаки нуклеофила в ходе процесса. Сравнение рассчитанных геометрических характеристик активированного комплекса реакции бензгидраза с 4-МБСХ с геометрическими характеристиками, полученными ранее для активированного комплекса реакции бензгидраза с 3-нитробензолсульфонилхлоридом (3-НБСХ) [1] позволяет видеть, что в последнем длины связей S-N и H-Cl укорачиваются, а длина связи S-Cl увеличивается, по сравнению с первым. Найденный факт согласуется с представлениями об электронном влиянии заместителей в бензольном кольце сульфонилхлорида на его реакционную способность в ацилировании [3]

Рассчитанная величина энергии активации процесса составляет 184 кДж/моль, что существенно выше значения, рассчитанного для газофазной реакции бензгидраза с 3-НБСХ (173 кДж/моль) [1]. Данный факт согласуется с кинетическими данными сульфонилирования аминосоединений [3], согласно которым введение электронодонорной метильной группы в бензольное кольцо ацилирующего агента уменьшает константы скорости реакций, а электроноакцепторной нитрогруппы - повышает. Таким образом, взаимодействие бензгидраза с 4-МБСХ, также как реакция с 3-НБСХ в газовой фазе протекает по механизму $\text{S}_{\text{N}}2$. Введение заместителей в ароматическое кольцо сульфонилхлорида влияет на активационные характеристики процесса.

1. Кочетова Л.Б., Кустова Т.П., Круглякова А.А., Заборщикова П.Е., Двойникова А.В. Компьютерное моделирование механизмов сульфонилирования амидов и гидразидов ароматических карбоновых и сульфоновых кислот // Бултеровские сообщения. 2021 Т.65. №1. С.23-31.

2. Granovsky A.A., Firefly version 7.1.G. www <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.

3. Курицын Л.В., Кустова Т.П., Садовников А.И., Калинина Н.В., Клюев М.В. Кинетика реакций ацильного переноса. Под ред. Л.В. Курицына. Иваново: Иван. гос. ун-т, 2006. 260 с.

ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ ГИДРАТАЦИИ АНИОНОВ Cl⁻ В КРОВИ ЧЕЛОВЕКА

Донец А.В.

Санкт-Петербургский государственный университет

Работа с биологическими объектами проведена на основе разработанной ранее методики изучения свойств гидратации различных молекулярных групп в водно-солевых растворах и содержащих органические компоненты. Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) стал основным экспериментальным методом, с помощью которого удалось обнаружить температурный эффект изменения свойств гидратации некоторых анионов в водно-солевых и сложных многокомпонентных растворах, затем теоретически описать его, используя квантово-химические расчеты. Необычный температурный эффект зарегистрирован для анионов хлора – одного из наиболее распространенных химических элементов в организмах живых существ в характерных для них температурных диапазонах.

С изменением температуры изменяется подвижность молекул растворителя, находящихся в исследуемом растворе. Можно показать, что подвижность молекул растворителя в некоторой подструктуре или гидратной оболочке характеризуется ее временем корреляции, температурная зависимость которого определяется выражением

$$\tau = C \exp(E_A/RT), \quad (1)$$

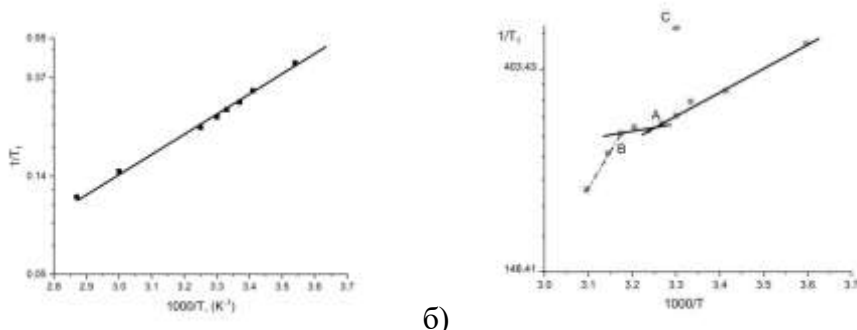
где E_A – энергия активации данного процесса, R – константа Больцмана, T – температура. Параметры E_A , C – не зависят от температуры. Данный закон в логарифмическом масштабе предсказывает линейную зависимость времени корреляции от обратной температуры. При этом измеряемая экспериментально скорость ЯМР релаксации ядер в исследуемом растворе определяется

$$\frac{1}{T_1} = \sum_i \frac{1}{T_{1i}}, aT_i = C \frac{1}{T_{1i}}, \quad (2)$$

где T_{1i} – время релаксации ядер растворителя в i -ой подструктуре, C – постоянная, зависящая от свойств ядер, их геометрии.

Рассмотрим температурные зависимости скорости релаксации ядер дейтерия для чистого растворителя D_2O , не содержащего растворённого вещества (Рисунок 1(а)). Линейная аппроксимация этой экспериментальной зависимости совпадает с законом (1) с незначительной погрешностью.

Большой практический интерес представляют результаты исследования рассматриваемых в настоящей работе анионов Cl^- в растворах, характерных для биологических структур, в том числе в крови (см. Рисунок 1(б)).



а) б)
Рис. 1. Скорости релаксации ядер дейтерия в водно-солевом растворе (а) и ^{35}Cl в крови человека при вариации температуры (б).

Экспериментально обнаружен температурный эффект изменения свойств гидратации, сольватации анионов Cl^- в крови и слюне человека.

Работа выполнена при финансовой поддержке СПбГУ, проект N° 107- 11462.

ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ КАТИОНОВ АЛКИЛИМИДАЗОЛИЯ

Дунаев А.М.¹, Говоров Д.Н.², Моталов В.Б.¹

¹ Ивановский государственный химико-технологический университет

² Университет Цинциннати, США.

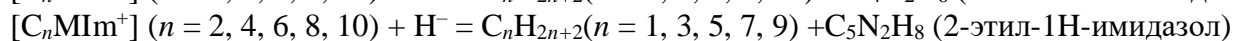
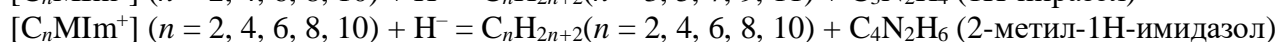
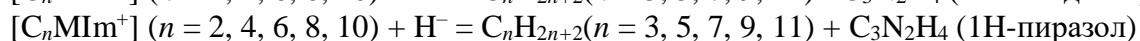
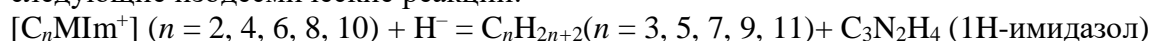
Ионные жидкости находят все большее применение в современных технологиях: от переработки различных материалов до создания высокоэффективных солнечных батарей и устройств хранения энергии. Для создания технологических линий с участием ионных жидкостей требуются знания обих термодинамических свойствах, важнейшим из которых является энтальпия образования. На сегодняшний день в литературе можно найти преимущественно информацию об энтальпиях образования ионных пар, в то время как величины $\Delta_f H^\circ$ практически отсутствуют. Целью данной работы явилось восполнение этого пробела: нахождение энтальпий образования катионов алкилимидазолия – одного из самых широко используемых классов ионных жидкостей.

В настоящее время среди теоретических методов нахождения термодинамических величин наиболее надежным считается метод изодесмических реакций (ИДР). Суть этого метода заключается в составлении гипотетических реакций с участием вещества, энтальпию образования которого необходимо найти, и квантово-химических расчетах энтальпий этих реакций. Энтальпии образования всех участников реакций, кроме искомого вещества, должны быть хорошо известны. Наибольшие требования предъявляются к составлению самих реакций. Не каждая уравненная реакция даст надежные результаты. Первым требованием является изогиричность – одинаковое количество свободных электронов у продуктов и исходных веществ. Среди реакций, удовлетворяющих этому требованию, желательно выбрать изодесмические реакции – реакции в которых одинаково количество однотипных связей у продуктов и исходных веществ. Как правило, таких реакций не удастся составить много, зато данные, полученные на их основе дадут более надежные результаты.

Довольно часто в литературе можно встретить работы, в которых для определения энтальпии образования какого-либо вещества используются реакции атомизации. Этот подход, как правило, не дает хороших результатов, т.к. не выполняется правило изодесмичности, а также в расчет принимается лишь одна реакция. На данный момент в литературе можно найти лишь одну работу, посвященную расчету энтальпий образования катионов алкилимидазолия в состоянии идеального газа [1]. В данной работе энтальпии образования катионов $[C_nMIm^+]$ ($n = 2, 4, 6, 8$) были найдены из реакций атомизации.

В данной работе расчеты термодинамических величин проводились композитным методом G4. На данный момент это один из наиболее современных композитных методов. Как и другие композитные методы он сочетает методы с высоким уровнем теории и небольшим базисным набором (CCSD(T)) с методами, которые используют более низкие уровни теории с более крупными базисными наборами (B3LYP/6-31G (2df, p)). Точность таких методов определяется на уровне 4 кДж/моль. Все расчеты выполнены в среде Gaussian 16 [2].

Для нахождения энтальпии образования катионов алкилимидазолия были выбраны следующие изодесмические реакции:



Результаты расчетов приведены в Табл. 1. Величины, полученные в различных реакциях, согласуются между собой с высокой точностью, даже для самого большого катиона среднеквадратическое отклонение не превысило 0,6% от искомого значения. Сравнение с литературными величинами показывает более высокие значения $\Delta_f H^\circ$ в данной

работе (на 30-40 кДж/моль). Для термодинамики это достаточно большие отличия, которые показывают на необходимость составления именно изодесмических реакций и набора хотя бы минимальной статистики при получении термохимических величин.

Таблица 1.

Энтальпии образования катионов $[C_nMIm^+]$

n	2	4	6	8	10
$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	674,2	626,4	581,7	533,0	491,6
SD, кДж/моль	1,1	1,2	1,9	3,3	4,1
% deviation	0,1	0,2	0,2	0,5	0,6
Литература [1]	631,1	586,1	544,1	502,3	-

SD – средноквадратическое отклонение; % deviation = $SD/\Delta_f H^\circ$

Полученные данные показывают линейную зависимость ($r^2 = 0,99942$) энтальпии образования катионов алкилимидазолия от длины алкильного фрагмента (Рис. 1). Это позволяет использовать следующее уравнение для нахождения величин $\Delta_f H^\circ$ для других представителей гомологического ряда:

$$\Delta_f H^\circ([C_nMIm^+], 298.15, \text{g}) = (720.0 \pm 1.2) - (23.17 \pm 0.28) \cdot n$$

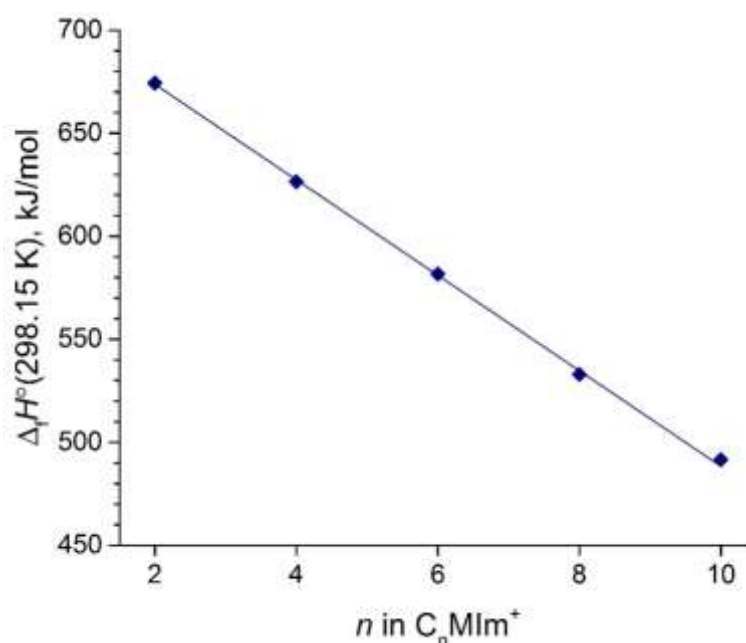


Рис. 1. Зависимость энтальпии образования катионов алкилимидазолия от длины алкильного фрагмента

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-00041. Авторы также благодарят проф. Анну Гутмундсдоттири Ohio Supercomputing Center [3] (проект PES0597) за обеспечение доступа к ресурсам суперкомпьютера.

1. Verevkin S.P., Zaitsau D.H., Emel'yanenko V.N., Ralys R.V., Yermalayev A.V., Schick C. Does alkyl chain length really matter? Structure-property relationships in thermochemistry of ionic liquids // *Thermochim. Acta*. 2013. V. 562. P. 84-95.

2. Frisch G.A., Trucks M.J., Schlegel G.W., Scuseria H.B., Robb G.E., Cheeseman M.A., Scalmani J.R., Barone G., Petersson V. Gaussian 16, Rev. C.01, Gaussian, Inc. (2016).

3. Ohio Supercomputer Center, (1987). <http://osc.edu/ark:/19495/f5s11ph73>

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕГИО- И СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОСТИ РЕАКЦИИ АЛЛИЛИРОВАНИЯ НОРБОРНАДИЕНА В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ

Егиазарян К.Т., Шамсиев Р.С., Флид В.Р.

ИТХТ им. М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА

Соединения на основе норборнена (НБН) и норборнадиена (НБД) благодаря уникальному строению становятся важными объектами современной химии и химической технологии. Одной из наиболее привлекательных реакций, с участием НБД и НБН-производных, является аллилирование напряженной двойной связи с использованием металлокомплексных катализаторов. Реакция, катализируемая никелевыми комплексами более селективна в сравнении с палладиевыми катализаторами [1], однако использование последних является более технологически оправданным и позволяет вовлечь в реакцию аллилформиат в качестве аллилирующего агента. В результате формирования новых С–С связей в одну технологическую стадию образуются структуры, содержащие метиленовые, винильные, аллильные и метиленициклобутановые фрагменты.

Моделирование механизма с поиском узлов и факторов, отвечающих за регио- и стерео-селективность реакции, носит чрезвычайно важный характер. Региоселективность процесса определяется различными направлениями превращений, приводящих ко всем основным продуктам (1-4), а стереоселективность - соотношением между продуктами с *экзо*- (1,2,4) или *эндо*-ориентацией (3) присоединяемой аллильной группы или её фрагментов к молекуле НБД, рис. 1.

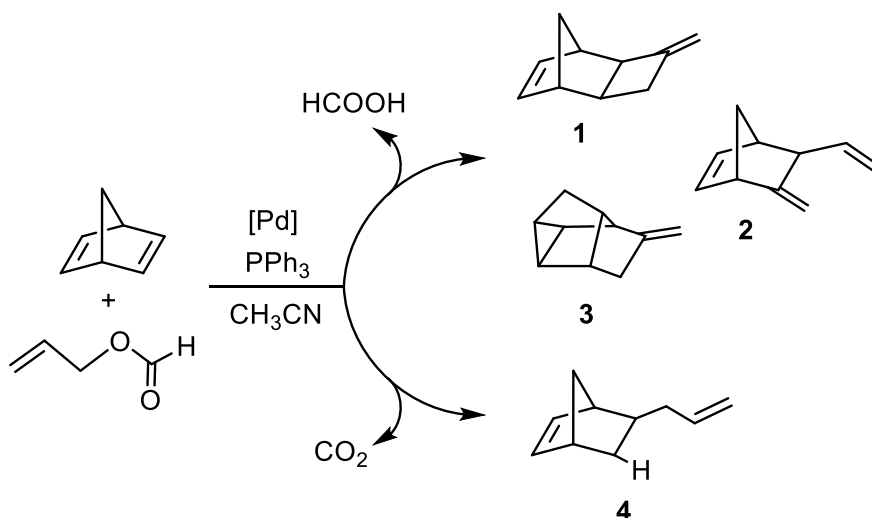


Рис. 1. Основные продукты Pd-катализируемой реакции аллилирования НБД

В данной работе представлены результаты квантово-химического моделирования механизмов аллилирования НБД в присутствии ацетонитрильных и фосфиновых комплексов палладия. Расчеты проведены в рамках скалярно-релятивистского приближения метода функционала плотности DFT с использованием функционала PBE [2] и полноэлектронного базиса L11 [3].

Согласно результатам расчета, образование продукта 4 происходит по двум возможным маршрутам [4]. В первом из них связь С–С между НБД и аллильным фрагментом формируется до стадии гидридного переноса с участием формильного лиганда, а во втором – после этой стадии. Высокая селективность по продукту 4 в отсутствие фосфиновых лигандов [5] связана с тем, что формирование второй связи С–С между аллильным и норборненильным фрагментами, необходимая для образования продуктов 1-3, затруднено по

кинетическим причинам. Наличие PPh_3 лигандов в комплексах Pd способствует понижению активационных барьеров этой стадии на 7-8 ккал/моль. Таким образом природа фосфорорганического лиганда контролирует региоселективность реакции, а стадия формирования C-C-связи является одним из региоселективных узлов механизма. Второй региоселективный узел определяет возможность движения системы к продукту **1** или к продукту **2**, рис. 2. В первом случае происходит разрыв C-H-связи в β -положении с участием агостического взаимодействия, а во втором случае – разрыв C-C-связи в ходе β -углеродного элиминирования.

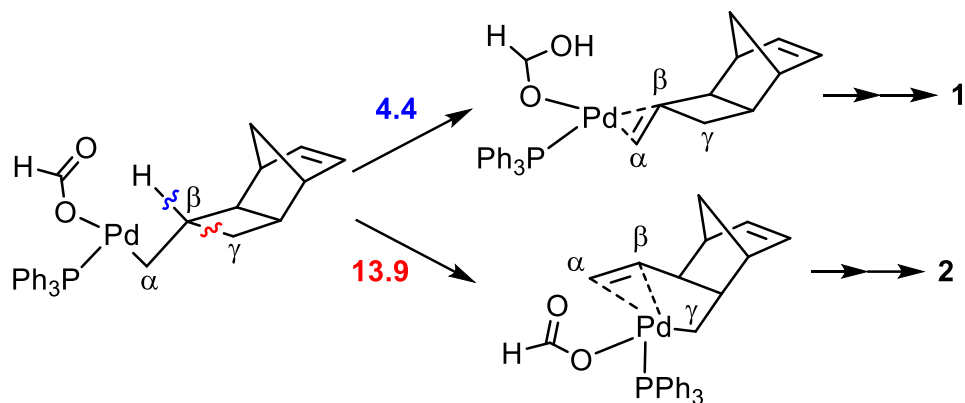


Рис. 2. Маршруты разрыва C-H (**I**) и C-C (**II**) связей в аллилнорборненовом производном (над стрелками приведены величины $\Delta G^{\ddagger}_{298}$ [ккал/моль], относительно суммы энергий невзаимодействующих реагентов)

Сtereo-строение конечного продукта определяется на стадии координации молекулы НБД на атоме Pd (η^2 -экзо- или η^2 -эндо-). Установлено, что предпочтительность η^2 -экзо-НБД связана с кинетическими и термодинамическими причинами. Полученный результат отражается в соотношении продуктов аллилирования, по которому три из четырехосновных продуктов являются аллилнорборненовыми производными экзо-строения.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта «Для молодых ученых» РТУ МИРЭА.

1. Флид В.Р., Гринголец М.Л., Шамсиев Р.С., Финкельштейн Е.Ш. Норборнен, норборнадиен и их производные – перспективные полупродукты для органического синтеза и получения полимерных материалов // Успехи химии. 2018. Т. 87, №12. С. 1169-1205.

2. Perdew P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.

3. Laikov D.N. A new class of atomic basis functions for accurate electronic structure calculations of molecules // Chem. Phys. Lett. 2005. V. 416. P. 116-120.

4. Шамсиев Р.С., Егиазарян К.Т., Флид В.Р. Моделирование механизма восстановительного аллилирования норборнадиена в присутствии комплексов Pd^0 // Изв. АН. Сер. Хим. 2021. Т. 70. №2. С. 316-322.

5. Дураков С.А., Мельников П.В., Марцинкевич Е.М., Смирнова А.А., Шамсиев Р.С., Флид В.Р. Эффект растворителя в палладий-катализируемом аллилировании норборнадиена // Изв. АН. Сер. Хим. 2021. Т. 70. №1. С. 113-121.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СОСТАВ ПАРА ТЕТРАБЕНЗОПОРФИРИНА И ЕГО КОМПЛЕКСА С ЦИНКОМ

Ерошин А.В.¹, Отлёттов А.А.^{1,2}, Коптяев А.И.^{1,3}, Жабанов Ю.А.¹

¹ Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново

² Институт химической физики им. Н. Н. Семенова, Москва

³ Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород

Тетрапиррольные макрогетероциклические соединения, такие как порфирины, фталоцианины и их аналоги нашли множество применений в качестве материалов органической электроники, сенсоров молекулярного кислорода, фотодинамической терапии и др.

В данной работе осуществлен синтез тетрабензопорфирина **H₂TBP** и его комплекса с цинком (II) **ZnTBP**, исследование состава пара над изучаемыми веществами, квантово-химические расчеты молекулярной и электронной структуры свободных молекул **H₂TBP** (рис. 1, а) и **ZnTBP** (рис. 1, б) методом теории функционала плотности DFT [1,2] (обменно-корреляционный функционал PBE0 с базисным набором def2-TZVP [3] для всех атомов) с учетом дисперсионных взаимодействий по методу Grimme [4].

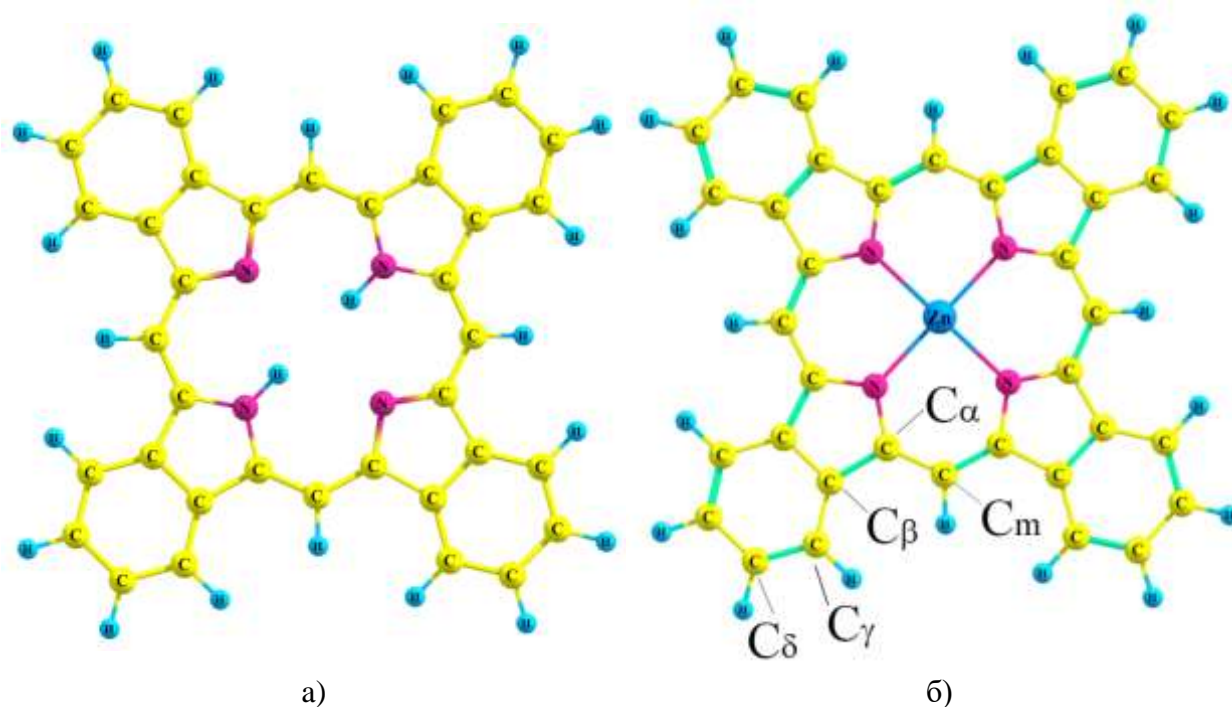


Рис.1. Модель молекул безметалльного тетрабензопорфирина (а) и его комплекса с цинком (б).

Согласно результатам квантово-химических расчетов оба комплекса имеют плоское строение и отличаются типом симметрии: безметалльный **H₂TBP** имеет симметрию D_{2h} , в то время как **ZnTBP** относится к точечной группе симметрии D_{4h} . Основные геометрические параметры изучаемых соединений представлены в таблице 1. Следует отметить, что значения межъядерных расстояний и валентных углов в **ZnTBP** в основном занимают промежуточное положение между соответствующими значениями в изоиндолных и изоиндолениновых фрагментах безметалльного макроцикла.

Результаты NBO-анализа распределения электронной плотности в **ZnTBP** свидетельствуют о заметном вкладе ковалентной составляющей в связи Zn–N (индекс связи по Вайбергу $Q = 0.28 e$). Проявлением этого вклада являются донорно-акцепторные

взаимодействия натуральных орбиталей: $LP(N) \rightarrow 4s(Zn)$ ($E^{(2)} = 42.6$ ккал/моль) и $LP(N) \rightarrow 4p(Zn)$ ($E^{(2)} = 35.5$ ккал/моль).

Таблица 1.

Геометрические параметры **H₂TBP**¹ и **ZnTBP**.

Расстояние, Å	N-N _{opp} ²	N-C _α	C _α -C _β	C _β -C _β	C _β -C _γ	C _γ -C _δ	C _δ -C _δ	C _α -C _m
H ₂ TBP	4.268	1.362	1.439	1.407	1.394	1.379	1.404	1.379
	4.106	1.353	1.457	1.399	1.389	1.385	1.398	1.390
ZnTBP	4.125	1.363	1.446	1.401	1.393	1.381	1.402	1.383
Угол, °	C _α -C _m -C _α		N-C _α -C _m			N-C _α -C _β		
H ₂ TBP	128.0		126.2			106.3		
			125.9			110.7		
ZnTBP	127.4		125.6			109.5		

¹В верхней строке приведены соответствующие значения расстояний и углов для изоиндольных фрагментов **H₂TBP**, в нижней - для изоиндолениновых;

²Расстояние между атомами азота противоположных изоиндольных фрагментов.

Вычисленные электронные спектры изучаемых соединений очень похожи друг на друга и представлены на рисунке 2.

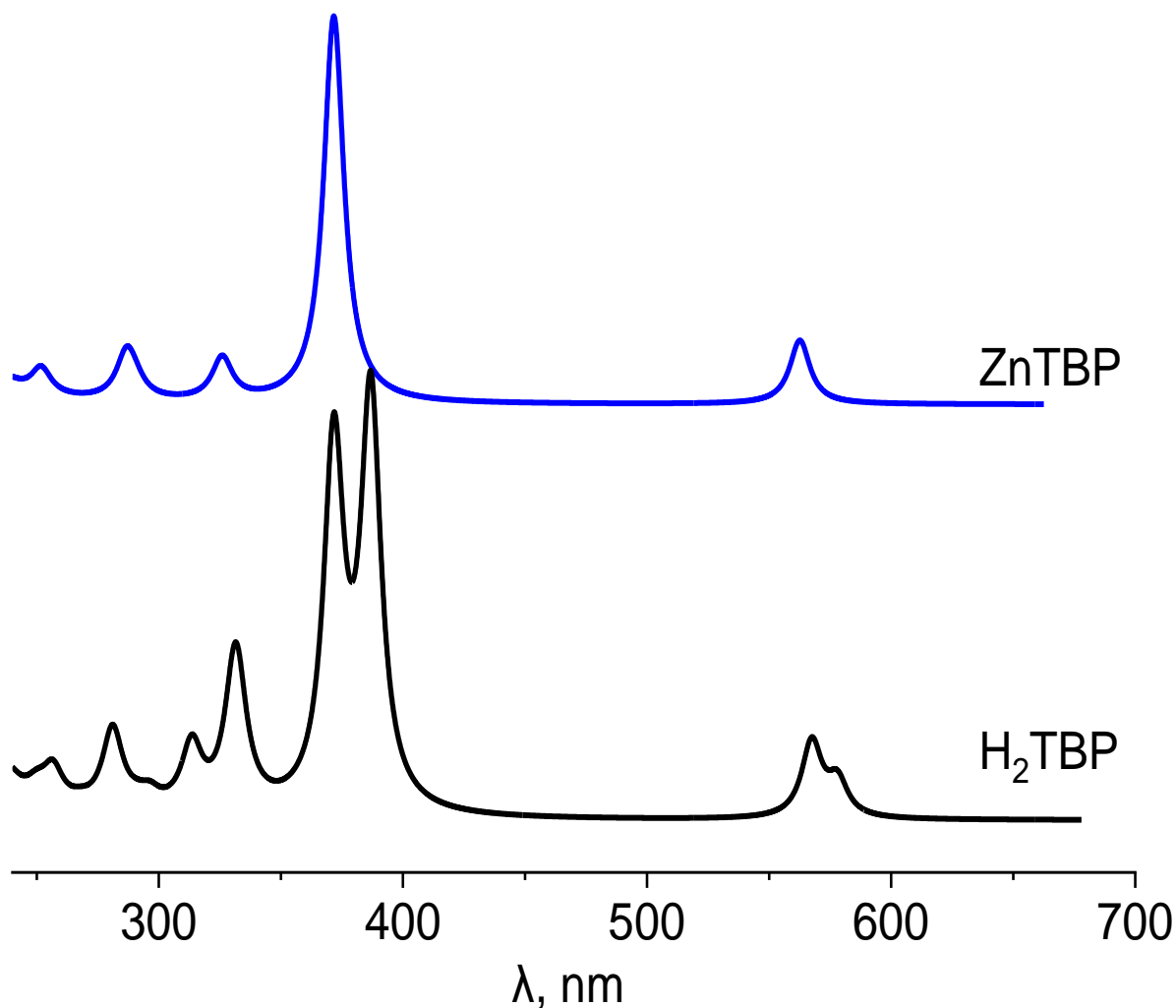


Рис. 2. Вычисленные TDDFT электронные спектры для **H₂TBP** и **ZnTBP**.

Q-полоса в спектре **H₂TBP** имеет плечо, поскольку дважды вырожденная низшая свободная молекулярная орбиталь (НСМО) **ZnTBP**, имеющая симметрию e_g^* , расщепляется на две орбитали b_{1g}^* and b_{2g}^* в случае **H₂TBP** вследствие более низкой симметрии последнего. Аналогичная ситуация наблюдается и для других полос. Наиболее интенсивный пик в спектре, полоса Soret, преимущественно соответствует переходу на НСМО с занятой a_{2u} орбитали в случае **ZnTBP** и переходу с орбитали симметрии b_{3u} для **H₂TBP**. Q-полоса соответствует переходам как с высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО), так и с ВЗМО-1 на НСМО, что является типичным для порфиринов и порфиразинов. ВЗМО представляет собой линейную комбинацию атомных орбиталей пиррольного кольца, ВЗМО-1 локализованы на атомах углерода, расположенных в мезо-положениях. Вклад атомных орбиталей металла в эти молекулярные орбитали является незначительным.

Для масс-спектрометрического исследования состава пара образец был получен путем конденсации фталимида и ацетата цинка. Реакция протекает в расплаве при температуре от 500 К. Соотношение образующихся продуктов конденсации зависит от конкретного режима проведения процесса. Наибольший выход **ZnTBP** (15-20%) был достигнут при нагревании 0.8 г фталимида и 1.25 г дигидрата ацетата цинка при 620 К в течение 1 ч. Затвердевший плав измельчали, кипятили 30 мин трижды в 7 % NaOH и трижды в 5% HCl, промывая водой осадок после каждого кипячения. Для удаления нециклических продуктов конденсации осадок дополнительно промывали ацетоном. Конечный продукт **ZnTBP** получен путем экстракции смесью ДХМ:ДМФА в объемном соотношении 10:1. Выход после удаления растворителя составил 0.32 – 0.39 г.

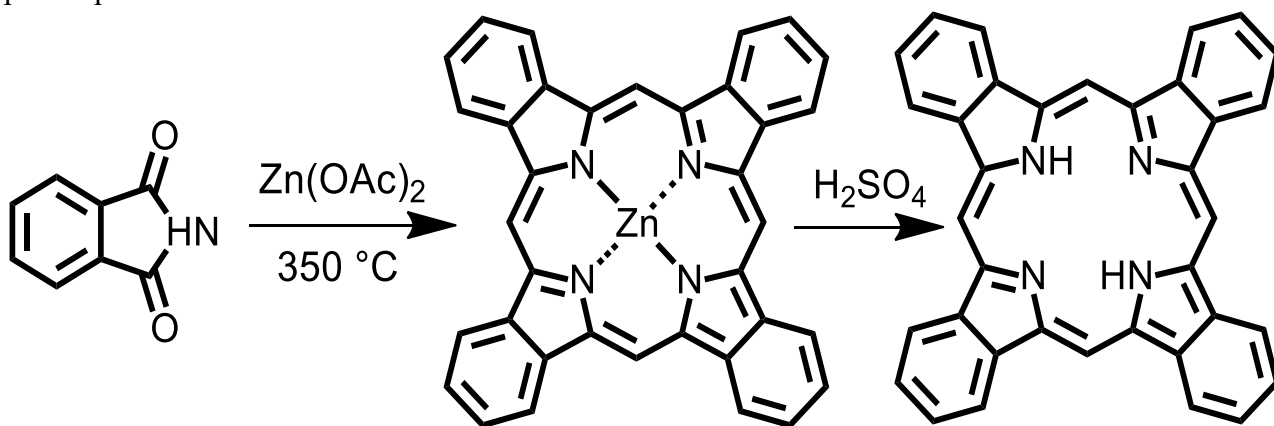


Рис. 3. Схема получения безметалльного тетрабензопорфирина из фталимида.

Лиганд **H₂TBP** получен путем деметаллирования **ZnTBP**. Процедура заключалась в растворении цинкового комплекса **ZnTBP** в концентрированной H_2SO_4 , выдержке при перемешивании в течение 30 мин. Раствор выливали в десятикратный объем воды, фильтровали осадок и промывали водой до нейтральной среды, высушивали. Выход **H₂TBP** составляет 90%.

Масс-спектрометрическое исследование состава пара проводилось с использованием магнитного масс-спектрометра МИ-1201, твердый образец был испарен из эффузионной ячейки из молибдена. Отношение площади испарения к площади эффузионного отверстия ячейки составляло около 1000. Температуру ячейки измеряли с помощью вольфрам-рениевой термопары W-Re 5/20. Масс-спектры регистрировали в вакууме 10^{-7} Торр. Ускоряющее напряжение составляло 5 кВ во всех случаях. Ток эмиссии катода составлял $I_{emis} = 0,5$ мА. В масс-спектре **ZnTBP** (рис. 4) наиболее интенсивным является молекулярный ион с $m/z = 572$ а.е.м. В масс-спектре присутствуют также двухзарядный молекулярный ион и осколочные ионы, соответствующие изоиндолным димерам.

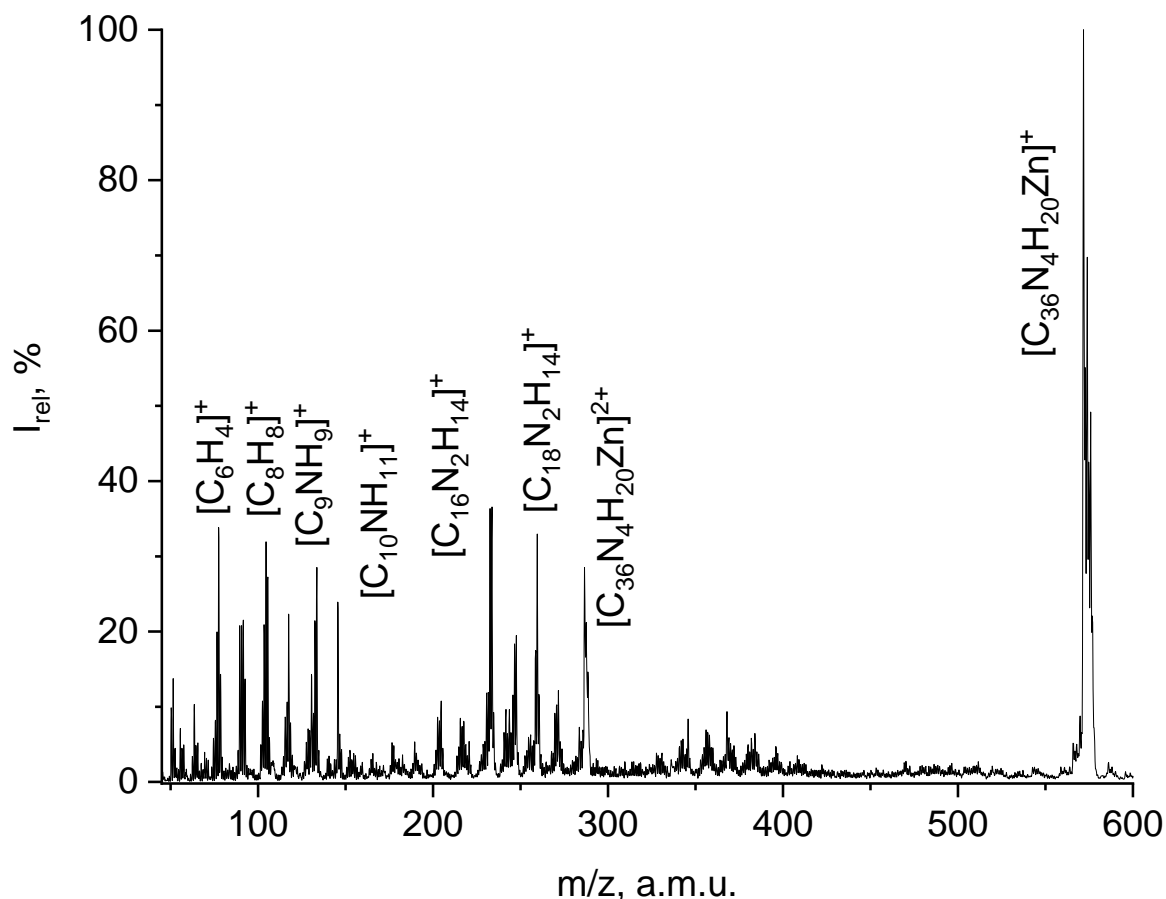


Рис. 4. Масс-спектр тетрабензопорфирината цинка (II) **ZnTBVP** при температуре 730 К и ионизирующем напряжении 50 В.

Установлено, что безметалльный тетрабензопорфирин **H₂TBVP** разлагается при нагревании до 780 К. В спектре присутствует молекулярный ион, однако он имеет более низкую интенсивность по сравнению с осколками/продуктами разложения и постепенно исчезает из спектра. По этой причине энтальпию сублимации для безметалльного тетрабензопорфирина определить не удалось.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 21-73-10126.

1. Kohn, W.; Sham, L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* **1965**.
2. Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* **1964**, 136.
3. 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, 3297–3305.
4. 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. *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 154104.

УЛУЧШЕНИЕ ПОДХОДОВ К АВТОМАТИЧЕСКОЙ ГЕНЕРАЦИИ НАБОРОВ ЕСТЕСТВЕННЫХ КООРДИНАТ, НЕОБХОДИМЫХ ДЛЯ РЕШЕНИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЗАДАЧИ

Жабанов Ю.А.¹, Гиричева Н.И.²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет

²Ивановский государственный университет

Газовая электронография является основным методом установления структуры свободных от коллективного взаимодействия молекул. Однако результатом обработки данных газовой электронографии являются эффективные термически усредненные значения межъядерных расстояний r_g . Для получения равновесных r_e -параметров из эффективных значений r_g необходимо знание колебательных поправок D к межъядерным расстояниям ($D = r_g - r_e$). Наиболее признанным научным сообществом методом получения колебательных поправок является подход с использованием криволинейных смещений ядер, разработанный и реализованный в МГУ проф. В.А. Сипачевым [1–3]. Этот подход базируется на гармоническом представлении поверхности потенциальной энергии (ППЭ), описанной с использованием внутренних естественных колебательных координат. Данная методика расчета колебательных поправок и среднеквадратичных амплитуд колебаний реализована в нескольких программах, например, в SHRINK. Однако программное обеспечение SHRINK обладает рядом недостатков, а именно ограничение по количеству атомов, входящих в молекулу. Программа SHRINK не имеет встроенного генератора внутренних координат. Задание внутренних координат «вручную» является трудоемким процессом в случае решения колебательных задач для молекул, состоящих из относительно большого числа атомов. Для облегчения данного процесса разными авторами были разработаны генераторы внутренних координат для программы SHRINK. Однако, существующие генераторы зачастую не имеют дополнительных возможностей для учета некоторых особых случаев, таких как наличие водородных связей.

Программа VibModule [4] является аналогом программы SHRINK. В VibModule реализованы алгоритмы, предложенные В.А. Сипачевым, но данная программа лишена ряда недостатков. В программу VibModule встроен собственный генератор внутренних координат, отличающийся от используемых в практике газовой электронографии генераторов для программы SHRINK. Этот генератор позволяет выполнять решение колебательной задачи для супрамолекулярных комплексов. Генерация внутренних координат в программе VibModule начинается с определения пар связанных атомов. Для этого рассчитываются все возможные межъядерные расстояния, и, если данное межъядерное расстояние меньше, либо равно сумме ван-дер-ваальсовых радиусов рассматриваемой пары атомов, данная пара атомов добавляется в список координат растяжения связей. Генерация оставшихся типов естественных координат происходит с использованием набора пар связанных атомов. В случае генерации внутренних координат для молекул, содержащих фрагменты, взаимодействие между которыми подобно межмолекулярному, возможно отсутствие некоторых пар связанных атомов в списке координат растяжения связей, что приводит к генерации неполного набора остальных типов внутренних координат. Для решения данной проблемы была введена дополнительная опция, активируемая ключевым словом «BONDS». С помощью данного ключевого слова можно указать пары атомов, которые необходимо добавить в список естественных координат растяжения связей.

С помощью модифицированной программы VibModule выполнен расчет амплитуд колебаний водородсвязанных комплексов $A \cdots A$ и $A \cdots B \cdots A$ (где A – алкилоксибензойная кислота, B – 4,4'-бипиридин). Для Н-комплексов в список координат растяжения связей добавлены координаты, относящиеся к водородным связям такие, как $r(O \cdots H)$ или $r(O \cdots N)$.

При расчете амплитуд колебаний Н-комплексов $A \cdots A$ и $A \cdots B \cdots A$ использована их оптимизированная геометрическая конфигурация и квадратичные силовые постоянные, рассчитанные на теоретическом уровне DFT/CAM-B3LYP/6-311++G**, Gaussian09.

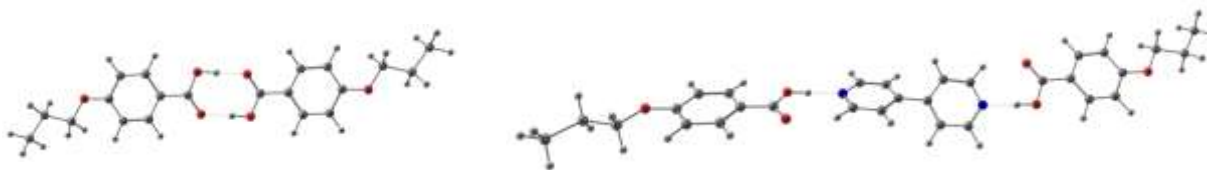


Рис. 1. Строение водородосвязанных комплексов $A \cdots A$ и $A \cdots B \cdots A$

Показано, что остов димеров кислот $A \cdots A$, включающий межмолекулярные ВС, можно считать жестким. Амплитуды колебаний остова незначительно возрастают с ростом температуры, в то время как АК заместителей резко возрастают, т.е. динамическая нежесткость димеров $A \cdots A$, в основном, определяется колебаниями алкильных заместителей.

Нежесткий остов комплекса $A \cdots B \cdots A$ способствует существенному увеличению как АК остова, так и концевых групп заместителей. Чем менее жестким является немезоген В, тем ниже температура, при которой может происходить переход $Cr \rightarrow LC$.

Таким образом, расчет амплитуд колебаний для водородосвязанных комплексов, который стал возможным из-за модификации программы VibModule, позволяет устанавливать корреляции «динамические характеристики - ЖК свойства» и прогнозировать необходимые структурные изменения для получения ожидаемых свойств.

Тем не менее, при использовании вышеописанного подхода автоматической генерации набора естественных координат на основе данных о валентно-связанных парах атомов в изучаемой молекуле или супрамолекуле возникает ряд недостатков получаемого набора, а именно: избыточность координат, линейная зависимость и т.д. Кроме того, серьезным недостатком вышеописанного подхода является неинвариантность получаемых колебательных поправок относительно выбора набора колебательных координат. С целью решения данной проблемы в программу VibModule добавлена функция чтения естественных координат в формате программы VEDA [5]. Таким образом, модифицированная версия программы VibModule позволяет использовать такой набор естественных координат, при генерации которого использовались знания об особенностях ППЭ, полученные на основе квантово-химических расчетов. В этом случае набор естественных координат сводится к минимально возможному набору на основе анализа распределения потенциальной энергии по колебательным координатам.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 20-13-00359

1. Sipachev V.A. Calculation of shrinkage corrections in harmonic approximation // J. Mol. Struct. (Theochem). 1985. Vol. 121, № 1–2. P. 143 – 151.
2. Sipachev V.A. Anharmonic Corrections to Structural Experiment Data // Struct. Chem. 2000. Vol. 11, № 2. P. 167–172.
3. Sipachev V.A. Local centrifugal distortions caused by internal motions of molecules // J. Mol. Struct. 2001. Vol. 567–568. P. 67 – 72.
4. Vishnevskiy Y. V, Zhabanov Y.A. New implementation of the first-order perturbation theory for calculation of interatomic vibrational amplitudes and corrections in gas electron diffraction // J. Phys. Conf. Ser. 2015. Vol. 633, № 1. P. 12076.
5. Jamróz M.H. Vibrational energy distribution analysis (VEDA): scopes and limitations // Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc. Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc, 2013. Vol. 114. P. 220–230.

ПРИМЕНИМОСТЬ МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ДЛЯ ПРОГНОЗА МЕЗОМОРФИЗМА У ЗВЕЗДОБРАЗНЫХ ТРИСТРИАЗОЛОТРИАЗИНОВ

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

НИИ наноматериалов, Ивановский государственный университет

Тристриазолотриазины (ТТТ) с трехкратным алкоксифенильным замещением относятся к небольшой еще пока подгруппе гетероциклических дискотических жидких кристаллов с электродефицитным ядром [1–5]. Такие звездообразные структуры могут изомеризоваться и существовать в двух C_3 -симметричных формах: одна – в виде трёхлопастного колеса с фенильными заместителями в тангенциальных положениях (t-ТТТ), а другая – в виде пропеллеробразной формы с радиальным положением фенильных заместителей (r-ТТТ) [2]. Данные по мезоморфизму двух серий соединений (t-ТТТ I и r-ТТТ II, рис. 1a, b) были получены эмпирически путем сложного и затратного синтеза. Было установлено, что число, позиция и длина алкоксильных заместителей оказывают существенное влияние на проявление мезоморфных свойств. В целом t-изомеры более склонны к мезоморфизму, чем r-изомеры [2].

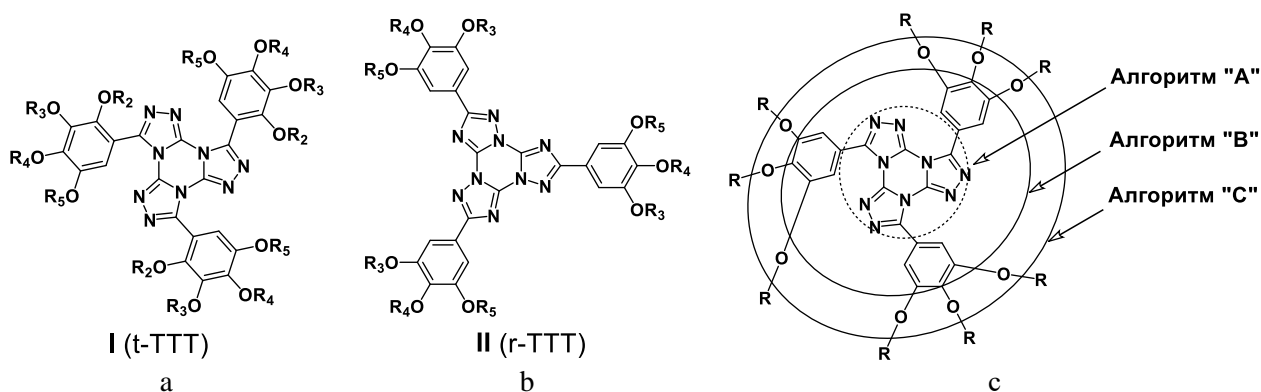


Рис. 1. Тристриазолотриазины (ТТТ) с известным мезоморфизмом [2]:

- t-ТТТ структуры с фенильными заместителями в тангенциальных положениях I;
- r-ТТТ структуры с радиальным положением фенильных заместителей II;
- разделение молекулы ТТТ на центральную и периферическую части по алгоритмам А, В и С

С целью уменьшения нагрузки на экологию окружающей среды в процессе сложного многоступенчатого синтеза, а также уменьшения трудовых и материальных затрат обычно применяют прогностические подходы к получению новых материалов. Ранее для направленного синтеза дискотических мезогенов мы успешно использовали метод молекулярных параметров (МП) [6, 7].

Метод МП заключается в построении и оптимизации молекулярных моделей исследуемых соединений в пакете программ *HyperChem* методом молекулярной механики (ММ⁺); расчете и анализе набора молекулярных параметров в программе “*СМР ChemCard*” [7] путем их сравнения со значениями классификационного ряда (1):

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

где параметр K характеризует анизотрию молекулы в целом; K_c и K_p – анизотрию центра и периферии, соответственно; K_s – показывает степень замещенности центрального фрагмента периферийными заместителями; M_m – учитывает соотношение масс центральной и периферийной частей; M_r – учитывает степень окружения центрального ядра молекулы-

дискогена периферийными заместителями; K_{ar} – предложен с целью учета плотности упаковки периферийных заместителей.

Для расширения возможностей применения метода МП, разработанного нами ранее для прогнозирования колончатого (Col) мезоморфизма у дискогических соединений [6, 7], в приложении к более широкому спектру звездообразных соединений мы провели исследования двух серий известных ТТТ **I** и **II**, включающих как мезогенные, так и немезогенные структуры (рис. 1а,б) [2]. Исследуемая выборка включала 101 соединение: 79 соединений серии **I** (t-TTT), среди которых было 45 мезогенов и 34 немезогена, и 22 соединения серии **II** (r-TTT) из 8 мезогенов и 14 немезогенов.

Для каждой из 101 структур ТТТ нами проведено моделирование и оптимизация молекул в программе *HyperChem*, ММ⁺ (рис.2), рассчитаны семь МП: M_m , M_r , K , K_c , K_p , K_s , K_{ar} . По алгоритму **A** в центральный фрагмент включено только жесткое тристриазолотриазинное ядро, по алгоритму **B** – в центр дополнительно входят фенильные кольца, по алгоритму **C** – в центральный фрагмент также включены и гетероатомы кислорода, а периферия полностью гидрофобна. В качестве примера на рисунке 2 представлены молекулярные модели представителей серий **I** в одной из устойчивых конформаций.

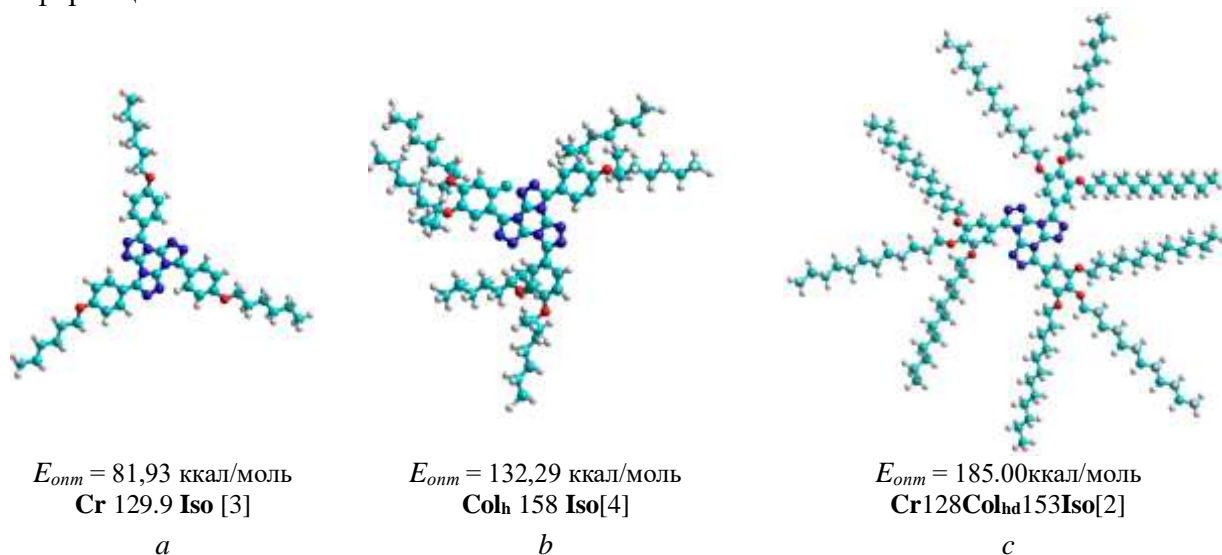


Рис. 2. Примеры оптимизированных моделей, для которых прогноз (алгоритм С) совпадает с данными эксперимента: а) **I** ($R_4 = OC_6H_{13}$), б) **I** ($R_3 = R_4 = O-CH(C_2H_5)C_5H_{11}$), в) **I** ($R_3 = R_4 = R_5 = OC_{12}H_{25}$)

В таблице 1в качестве примера приведены данные только для 10 структур серии **I**, рассчитанные по трем алгоритмам **A–C** (рис. 1с).

На рисунке 3 показан пример расчета МР и прогноза мезоморфизма для **I** ($R_3=R_4=C_{12}H_{25}$) по алгоритму **C**, который получен с использованием программы “*СМРChemCard*” [7], позволяющей в автоматическом режиме выводить на экран результаты прогноза мезоморфизма.

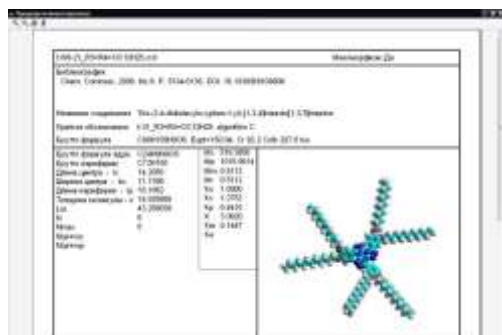


Рис. 3. Пример расчета МР и прогноза мезоморфизма для **I** ($R_3=R_4=C_{12}H_{25}$) по алгоритму **C**

Таблица 1.

Молекулярные параметры производных серии I в сравнении с соответствующими диапазонами классификационного ряда (1) при прогнозе мезоморфизма по алгоритмам А–С

	Серия I	E_{opt} , ккал/моль	Классификационный ряд (1)						P	Э
			Молекулярные параметры							
			M_m 0.2-0.8	M_r 0.15-0.8	K 2.0-8.5	K_p 0.2-0.7	K_c 1.0-2.6	K_{ar} 0.08-0.3		
Алгоритм А										
1	$R_3=R_4=C_{12}H_{25}$	150.04	0.15	0.15	3.08	0.11	1.00	0.16	–	+
2	$R_3=R_4=C_{13}H_{27}$	155.40	0.14	0.14	2.93	0.11	1.00	0.15	–	+
3	$R_3=R_4=C_{14}H_{29}$	160.77	0.13	0.13	2.95	0.10	1.00	0.15	–	+
4	$R_3=R_4=C_{16}H_{33}$	171.28	0.12	0.12	2.90	0.09	1.00	0.14	–	+
5	$R_3=R_4=C_{18}H_{37}$	182.02	0.11	0.11	2.90	0.08	1.00	0.13	–	+
6	$R_3=R_5=C_6H_{13}$	114.01	0.24	0.24	2.11	0.19	1.00	0.23	±	+
7	$R_3=R_5=C_7H_{15}$	119.74	0.22	0.22	2.18	0.17	1.00	0.22	±	+
8	$R_3=R_5=C_8H_{17}$	125.09	0.20	0.20	2.13	0.16	1.00	0.21	±	+
9	$R_3=R_5=C_{10}H_{21}$	136.29	0.17	0.17	2.07	0.13	1.00	0.19	–	+
10	$R_3=R_5=C_{12}H_{25}$	147.01	0.15	0.15	2.02	0.12	1.00	0.17	–	+
Алгоритм В										
1	$R_3=R_4=C_{12}H_{25}$	150.04	0.38	0.15	3.08	0.35	1.05	0.16	+	+
2	$R_3=R_4=C_{13}H_{27}$	155.40	0.35	0.14	2.93	0.33	1.08	0.15	±	+
3	$R_3=R_4=C_{14}H_{29}$	160.77	0.33	0.13	2.95	0.34	1.17	0.14	±	+
4	$R_3=R_4=C_{16}H_{33}$	171.28	0.29	0.12	2.90	0.27	1.04	0.14	±	+
5	$R_3=R_4=C_{18}H_{37}$	182.02	0.26	0.10	2.89	0.24	1.05	0.13	±	+
6	$R_3=R_5=C_6H_{13}$	114.01	0.70	0.28	2.11	0.66	1.20	0.23	+	+
7	$R_3=R_5=C_7H_{15}$	119.74	0.61	0.24	2.18	0.58	1.20	0.22	+	+
8	$R_3=R_5=C_8H_{17}$	125.09	0.55	0.22	2.13	0.51	1.20	0.20	+	+
9	$R_3=R_5=C_{10}H_{21}$	136.29	0.45	0.18	2.07	0.41	1.20	0.18	+	+
10	$R_3=R_5=C_{12}H_{25}$	147.01	0.38	0.15	2.02	0.35	1.20	0.17	+	+
Алгоритм С										
1	$R_3=R_4=C_{12}H_{25}$	150.04	0.51	0.51	3.08	0.44	1.27	0.14	+	+
2	$R_3=R_4=C_{13}H_{27}$	155.40	0.47	0.47	2.93	0.41	1.23	0.14	+	+
3	$R_3=R_4=C_{14}H_{29}$	160.77	0.44	0.44	2.95	0.38	1.23	0.13	+	+
4	$R_3=R_4=C_{16}H_{33}$	171.28	0.38	0.38	2.90	0.33	1.21	0.12	+	+
5	$R_3=R_4=C_{18}H_{37}$	182.02	0.34	0.34	2.89	0.30	1.21	0.12	+	+
6	$R_3=R_5=C_6H_{13}$	114.01	1.02	1.02	2.11	0.79	1.43	0.20	–	+
7	$R_3=R_5=C_7H_{15}$	119.74	0.87	0.87	2.18	0.69	1.37	0.19	–	+
8	$R_3=R_5=C_8H_{17}$	125.09	0.76	0.76	2.13	0.61	1.37	0.18	+	+
9	$R_3=R_5=C_{10}H_{21}$	136.29	0.61	0.61	2.07	0.49	1.36	0.16	+	+
10	$R_3=R_5=C_{12}H_{25}$	147.01	0.51	0.51	2.02	0.41	1.36	0.15	+	+

Примечание: E_{opt} – энергия оптимизации, $K_s=1.00$ (по алгоритмам А и С) и $K_s=0.40$ (по алгоритму В); P – прогноз мезоморфизма: «+» –положительный; «–» –отрицательный; ± –равновероятный (возможен латентный мезоморфизм); Э – экспериментально установленные данные [2]

Согласно данным таблицы 1, по алгоритму А выявлено семь соединений с отрицательным прогнозом и три с равновероятным, по алгоритму В для шести соединений определен положительный прогноз и для четырех с равной вероятностью следует ожидать как проявления мезоморфизма, так и его отсутствие, по алгоритму С для восьми соединений наблюдается положительный прогноз и для двух соединений – отрицательный.

Из проведенного анализа расчетных данных МП следует, что прогноз мезоморфизма по алгоритму А достоверен всего лишь на 15%, а по алгоритмам В и С – на 80%. Поскольку

алгоритмы **В** и **Сравнодостоверны**, то все дальнейшие расчеты по прогнозу Со-мезоморфизма новых производных ТТТ следует вести в рамках этих двух алгоритмов.

Итак, на примере серии производных тристриазолотриазина ТТТ (**Ии П**), для которых тип мезоморфизма был известен из данных литературы, изучено влияние на результаты прогноза трех алгоритмов деления структуры молекулы на центральную часть и периферию. Высокая сходимость экспериментальных и расчетных данных, полученных на выборке из 101 представителя серий **Ии П**, дает основание считать, что метод МП применим к таким структурам как тристриазолотриазины. Он может быть использован для предсказания с большой вероятностью мезоморфных свойств у производных ТТТ до их получения путем синтеза. Выявлены алгоритмы, повышающие достоверность прогноза до 80 %. Наличие жидкокристаллических свойств расширяет возможности использования этих люминесцентных соединений и открывает возможности к новым направлениям их применения.

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки РФ для Ивановского гос. университета на 2020–2022 (Грант № FZZM-2020-0006), и частично поддержана грантом № 02-21-Г ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет».

1. Dal-Bó A.G., López Cisneros G.G., Cercena R., Mendes J., Matosde Silveira L., Zapp E., Dominicano K.G., da Costa Duarte R., Rodembusch F.S., Allievi Frizon T.E. Synthesis, electrochemical, thermal and photophysical characterization of photoactive discotic dyes based on the tris-[1,2,4]-triazolo-[1,3,5]-triazine core // *Dyes Pigments*. 2016. V. 135, Spec. Iss.: 2nd Intern. Caparica Conf. on Chromogenic and Emissive Materials 2016. P. 49-56.

2. Rieth T., Tober N., Limbach D., Haspel T., Sperner M., Schupp N., Wicker P., Glang S., Lehmann M., Detert H. Impact of Substitution Pattern and Chain Length on the Thermotropic Properties of Alkoxy-Substituted Triphenyl-Tristriazolotriazines // *Molecules*. 2020. V. 25, No 23. P. 5761-5779.

3. Cristiano R., Gallardo H., Bertoluzzi A.J., Bechtold I.H., Campos C.E.M., Longo R.L., Tristriazolotriazines: A core for luminescent discotic liquid crystals // *Chem. Commun.* 2008. V. 41, P. 5134-5136.

4. Pathak S. K., Xiang Y., Huang M., Huang T., Cao X., Liu H., Xie G., Yang C. Fused tetracyclic tris[1,2,4]triazolo[1,3,5]triazine as a novel rigid electron acceptor for efficient thermally activated delayed fluorescence emitters // *RSC Adv.* 2020. V. 10, No 26. P. 15523-15529.

5. Glang S., Borchmann D., Rieth T., Detert H. Tristriazolotriazines with π -conjugated segments: Star-shaped fluorophores and discotic liquid crystals // *Adv. Sci. Technol.* 2013. V. 77. P. 118-123.

6. 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. С. 83-96. // В сб. статей Международн. научно-исслед. конкурса: НАУЧНЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ, 25 января 2021 г. – Петрозаводск: МЦНП «Новая наука», 2021. 160 с.

7. Свидетельство о гос. регистрации программы для ЭВМ № 2012610165. *СМР ChemCard* / Акопова О.Б. Акопов Д.А.; Заявка № 2011616958. Приоритет от 19.11. 2011 г. Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 10.01. 2012 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ БЕЛКОВОЙ СТРУКТУРЫ ЦИТОКИНА TNF С ПОМОЩЬЮ МЕТОДОВ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

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

Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина

Методами молекулярной динамики исследуется поведение белковой структуры цитокина фактора некроза опухоли (TNF) человека с использованием программного пакета GROMACS. Таргетная терапия на основе TNF β (препарат этанерцепт (энбрел)) широко применяется в клиническом лечении различных воспалительных и аутоиммунных заболеваний. Структура комплекса TNF β и TNF 55 кДа определяет ориентацию лиганда по отношению к клеточной мембране и обеспечивает модель активации мембранного рецептора TNF. Проанализировано образование водородных связей и радиус гирации рецептора TNF в воде.

Фактор некроза опухоли (ФНО) или tumor necrosis factor (TNF) представляет собой внеклеточный белок, относящийся к цитокинам, регулирующим межклеточные и межсистемные взаимодействия и обеспечивающим согласованность действия нервной, иммунной и эндокринной систем в нормальных условиях и в ответ на патологические воздействия. Данный белок назван так в силу способности оказывать цитотоксическое действие на некоторые опухолевые клетки, вызывая их геморрагический некроз в условиях *in vivo*, но не повреждая здоровые клетки. Существует несколько полиморфных модификаций TNF, основные из которых - TNF α и TNF β .

Известно, что таргетная терапия с использованием иммунодепрессанта этанерцепт (энбрел) широко применяется в клиническом лечении различных воспалительных и аутоиммунных заболеваний. Основа этого препарата – молекулярный комплекс TNF β с иммуноглобулином. Было выявлено, что структура комплекса TNF β с TNF человека массой 55 кДа отражает состояние активированного рецептора TNF на поверхности клетки [1].

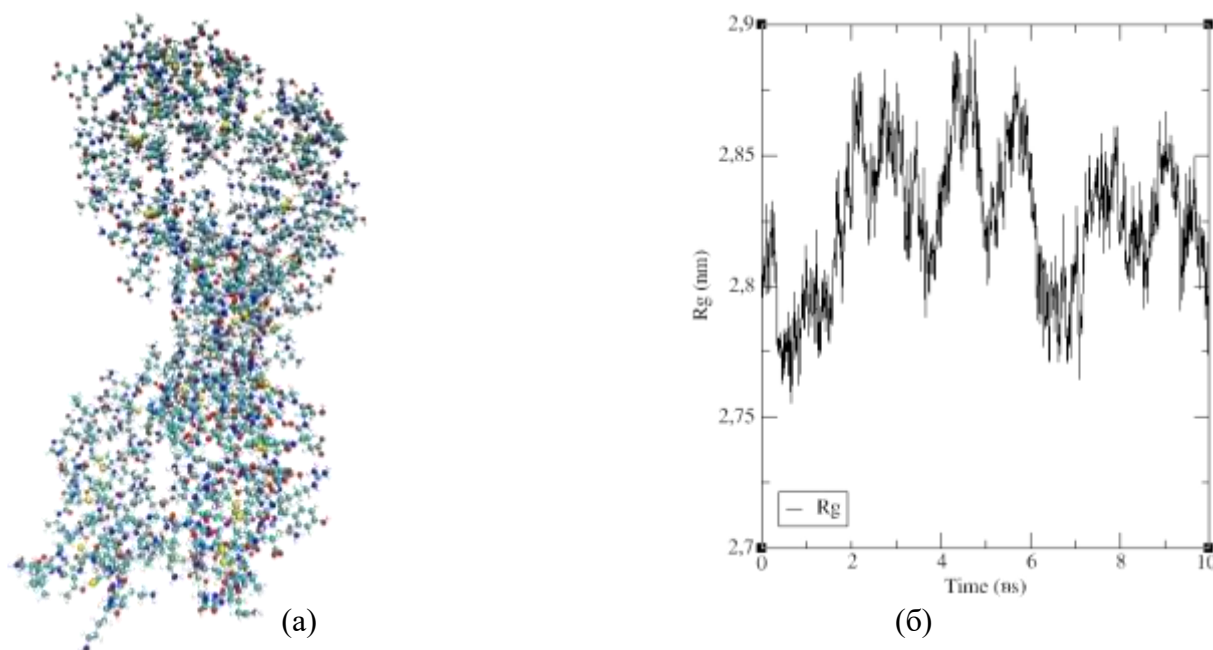


Рис. 1. Рассчитанная молекулярная структура TNF (а) и радиус инерции TNF (б) за период времени 10 пс.

Однако основной молекулярный механизм действия этанерцепта остается неясным, что приводит к необходимости изучения молекулярной динамики белковых структур, входящих

в состав молекулярного комплекса этанерцепта, и установления механизмов их взаимодействия.

Молекулярное моделирование проводилось при помощи программного комплекса GROMACS с использованием силовых полей OPLS-AA/L [2] и трехточечного сольвата TIP3P. Аминокислотная последовательность рецептора фактора некроза опухоли БЕХТ (рисунок 1, а) взята из международной базы данных белков RCSB PDB [3]. Динамика молекулы TNF была изучена на основе анализа среднего радиуса инерции и графика возникновения водородных связей белкового комплекса.

При моделировании система исследуется некоторое время, причем поддерживаются нужные значения давления и температуры, и координаты атомов периодически записываются в выходной файл. Зависимость координат от времени представляет собой траекторию системы.

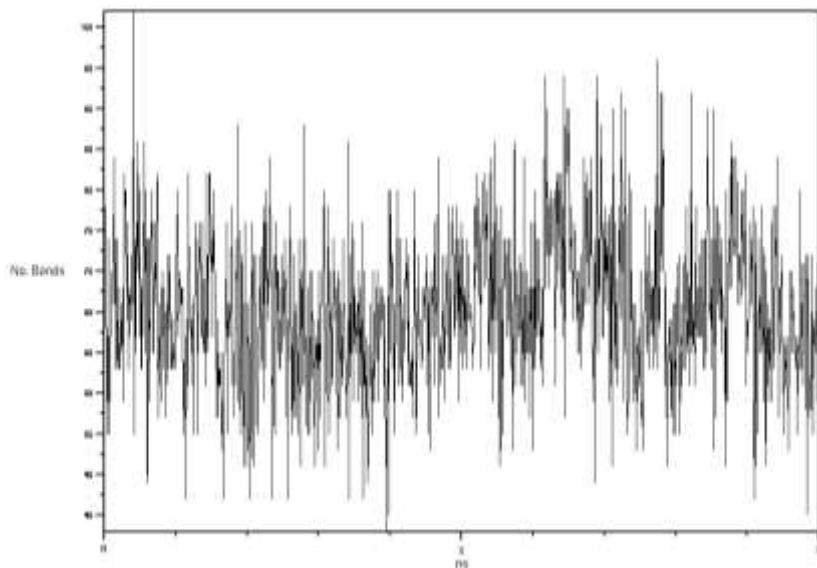


Рис. 2. Зависимость числа водородных связей TNF от времени.

Характеристикой, определяющей поведение белковой структуры, является радиус инерции, характеризующий меру компактности, посредством определения удалённости масс атомов от общего центра масс. В результате исследования траектории движения молекулы было замечено, что в растворе, средний радиус инерции периодически изменялся.

Возможно, это указывает на то, что возникает электростатическое взаимодействие, что является признаком синхронизации молекулы с внутренними системами организма. Вдобавок, замечена обратная зависимость количества возникновения водородных связей от радиуса гирации.

Таким образом, можно сделать вывод о наличии периодических «пульсаций» молекулы TNF, происходящих в соответствии с образующимися и распадающимися водородными связями (рисунок 2), что говорит об интенсивном супрамолекулярном взаимодействии в этой белковой структуре. Данный факт необходимо учитывать при анализе комплексообразования с иммуноглобулином и исследовании межмолекулярного взаимодействия этанерцепта с клетками организма.

1. Banner, D.W., D'Arcy, A., Janes, W., Gentz, R., Schoenfeld, H.J., Broger, C., Loetscher, H., Lesslauer, W. Crystal structure of the soluble human 55 kd TNF receptor-human TNF beta complex: implications for TNF receptor activation// Cell. 1993 Volume 73: 431-445
2. K. Lind Jorgensen WL, Tirado-Rives J. The OPLS Force Field for Proteins. Energy Minimizations for Crystals of Cyclic Peptides and Crambin. J. 1998 Am. Chem. Soc. 110 (6): 1657–1666.
3. RCSB Protein Data Bank. [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://www.rcsb.org>

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ БЕНЗОЛСУЛЬФОГИДРАЗИДА С 3-НИТРОБЕНЗОЛСУЛЬФОНИЛХЛОРИДОМ В РАСТВОРИТЕЛЯХ, СОДЕРЖАЩИХ ВОДУ

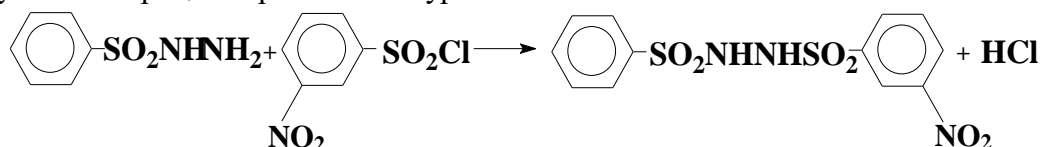
Заборщикова П.Е., Кочетова Л.Б., Кустова Т.П.

Ивановский государственный университет

Реакции производных аренсульфоновых кислот с соединениями, содержащими аминогруппы, в том числе в составе гидразидных групп, и образующиеся в них сульфамидные производные могут применяться для производства продуктов фармацевтической химии, для получения полупродуктов и красителей, клеящих веществ, синтетических волокон, искусственных кож и полимеров, устойчивых к щелочной среде. Знание механизмов реакций сульфонилирования также, как и их кинетических закономерностей требуется для подбора оптимальных условий синтеза веществ, содержащих сульфамидные группы. Однако, на сегодняшний день механизмы реакций производных аренсульфоновых кислот с гидразидами ароматических сульфоновых кислот практически не изучались.

В настоящей работе методом HF//6-31G(d) с использованием программного пакета Firefly 7.1g [1] проведено квантово-химическое моделирование механизма взаимодействия бензолсульфогидразида с 3-нитробензолсульфонилхлоридом в условиях неспецифической сольватации водой путем построения поверхности потенциальной энергии (ППЭ) реакции. Моделирование неспецифической сольватации проводили в рамках континуальной модели растворителя РСМ. Выбор воды в качестве модельного растворителя обусловлен тем, что ранее экспериментальное изучение кинетики сульфонилирования бензолсульфогидразида [2] проводили в водных растворах диоксана и 2-пропанола и было установлено, что доля воды в растворителе существенно влияет на скорость реакций.

Изучаемый процесс протекает по уравнению:



Поскольку моделируемая система реагирующих молекул содержит довольно много атомов (34), расчет многомерной ППЭ, с учетом изменения всех $3N-6$ независимых координат, не представляется возможным. Потому нами была построена трехмерная ППЭ, при построении которой варьировали две координаты системы, наиболее меняющиеся при протекании процесса. В качестве варьируемых внутренних координат рассматривали расстояние между атомами серы сульфонилхлорида и азота первичной аминогруппы гидразида $r(\text{S}-\text{N})$, изменявшееся в интервале 1,5 - 4,5 Å с шагом 0,1 Å, и угол атаки молекулы бензолсульфогидразида ($\angle \text{C}_{\text{Ar}}\text{SN}$), меняющийся от 90° до 180° с шагом 10° . В каждой точке ППЭ расстояние $r(\text{S}-\text{N})$ и угол атаки нуклеофила фиксировали, затем проводилась полная оптимизация геометрии молекулярной системы.

На рис. 1 представлена полученная нами ППЭ реакции бензолсульфогидразида с 3-нитробензолсульфонилхлоридом в континуальной модели растворителя в виде трехмерного изображения (а) и контурной карты (б).

Форма полученной ППЭ свидетельствует о том, что изучаемая реакция может протекать одностадийно без образования интермедиатов с единственным переходным состоянием по единственному пути, который начинается аксиальной атакой молекулы бензолсульфогидразида на сульфонильный реакционный центр под углом $\angle \text{C}_{\text{Ar}}\text{SN} = 180^\circ$. В дальнейшем, угол нуклеофильной атаки уменьшается до 140° в седловой точке реакции и до 100° - в продукте.

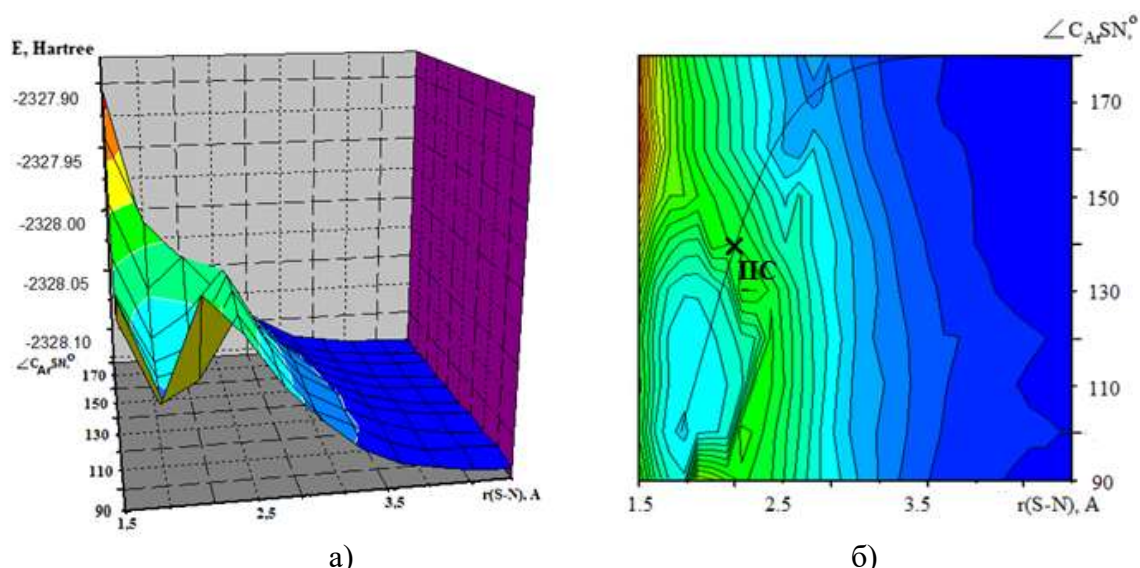


Рис. 1. ППЭ реакции бензолсульфогидразида с 3-нитробензолсульфонилхлоридом в континуальной модели растворителя.

Седловая точка соответствует расстоянию $r(\text{S-N}) \approx 2,2 \text{ \AA}$, минимум на ППЭ достигается при $r(\text{S-N}) \approx 1,8 \text{ \AA}$, однако образования ожидаемых продуктов реакции - амида и хлороводорода - при этом не происходит. Происходит отщепление хлора от сульфонильной группы (рис. 2) в виде хлорид-иона (заряд на нем составляет $-0,968$ а.е.м.). Взаимодействующие молекулы при этом образуют замещенное четвертичное аммонийное соединение (соль), несущее суммарный положительный заряд, вследствие того, что первичная аминогруппа, образуя в ходе реакции амидную связь с сульфонилхлоридной, в продукте остается в протонированной форме. Образование продукта реакции в ионной форме обусловлено тем, что сольватация водой способствует стабилизации ионов. Известно, что, например, аминокислоты существуют в воде в виде ионизированной цвиттер-ионной формы [3].

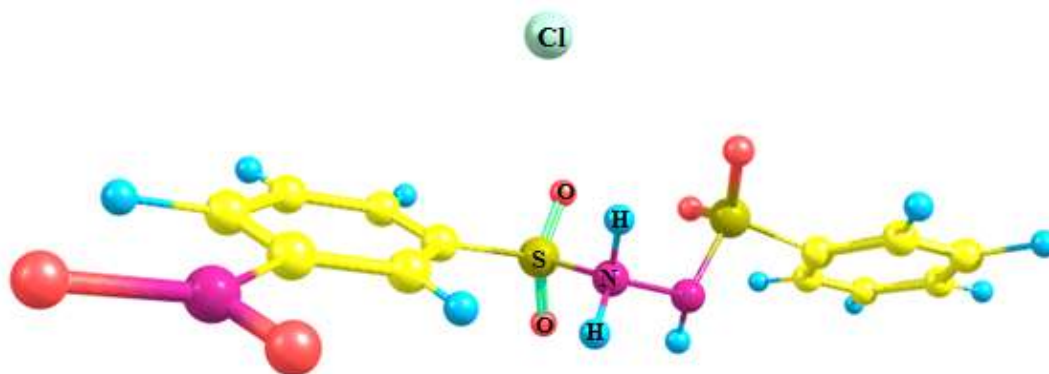


Рис. 2. Структура продуктов реакции бензолсульфогидразида с 3-нитробензолсульфонилхлоридом в континуальной модели растворителя.

Положение седловой точки, соответствующей активированному комплексу реакции, устанавливали на основании анализа рассчитанной потенциальной поверхности. Расчет параметров активированного комплекса проводили с использованием команды SADPOINT. Результаты расчета представлены в табл. 1 и на рис. 3.

Сульфонильный реакционный центр в активированном комплексе имеет конфигурацию промежуточную между тригональной бипирамидой и тетрагональной пирамидой, так как процесс протекает по маршруту с изменяющимся углом атаки нуклеофила.

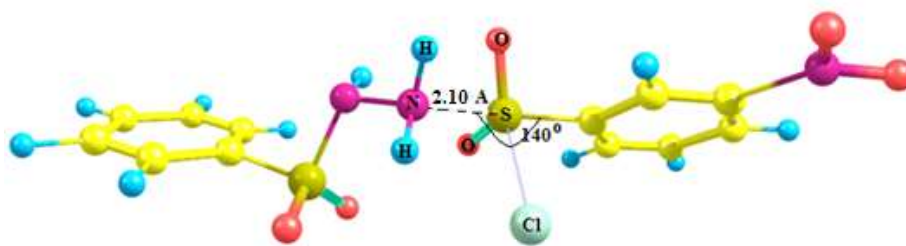


Рис. 3. Структура активированного комплекса реакции бензолсульфогидразида с 3-НБСХв континуальной модели растворителя.

Таблица 1.

Геометрические характеристики активированного комплекса реакции БСГ с 3-нитробензолсульфонилхлоридом в континуальной модели растворителя

Параметр	Значение
Длина связи S-N, Å	2.100
P(S-N)	0.34
Длина связи S-Cl, Å	2.360
P(S-Cl)	0.63
Длина связи N-H, Å	1.014
Расстояние H-Cl, Å	2.617
$\angle C_{Ar}SN, ^\circ$	140.0
$\angle ClSNH, ^\circ$	9.26

Сопоставление геометрических характеристик активированного комплекса реакции бензолсульфогидразида с 3-нитробензолсульфонилхлоридом в континуальной модели растворителя с геометрией активированного комплекса той же реакции в газовой фазе [4] свидетельствует о существенных различиях в длине и порядке связи S-Cl. В переходном состоянии газофазной реакции эта связь является гораздо более разрыхленной ($r(S-Cl)=2,751$ Å и $P(S-Cl) = 0,41$). Величина угла $\angle ClSNH$ в активированном комплексе реакции в континуальной модели растворителя также существенно меньше, чем в газовой фазе (54.0°), что свидетельствует об образовании в реакции бензолсульфогидразида с 3-нитробензолсульфонилхлоридом в континуальной модели растворителя переходного состояния, близкого к циклическому.

Таким образом, расчет ППЭ реакции 3-нитробензолсульфонилхлорида с гидразидом бензолсульфоновой кислоты в континуальной модели растворителя показывает, что указанный процесс протекает по механизму бимолекулярного согласованного нуклеофильного замещения S_N2 , как и аналогичная реакция, протекающая в газовой фазе.

1. Granovsky A.A., Firefly version 7.1.G. www <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.

2. Кустова Т.П., Круглякова А.А., Груздев М.С., Кочетова Л.Б. Оптимизация условий синтеза продуктов сульфонилирования гидразидов бензойной и бензолсульфоновой кислот // ЖПХ. 2016. Т. 89. № 4. С. 495-504

3. Курицын Л.В., Кустова Т.П., Садовников А.И., Калинина Н.В., Клюев М.В. Кинетика реакций ацильного переноса. Под ред. Л.В. Курицына. Иваново: Иван. гос. ун-т, 2006. 260 с.

4. Кочетова Л.Б., Кустова Т.П., Круглякова А.А., Заборщикова П.Е., Двойникова А.В. Компьютерное моделирование механизмов сульфонилирования амидов и гидразидов ароматических карбоновых и сульфоновых кислот // Бутлеровские сообщения. 2021 Т.65. №1. С.23-31.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КАТИОН-РАДИКАЛА $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}^{+\bullet}$

Засимов П.В.,¹ Тюрин Д.А.,¹ Рязанцев С.В.,^{2,1} Фельдман В.И.¹

¹ Химический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова
² Центр по энергетическим наукам и технологиям, Сколтех

Малые ненасыщенные органические молекулы, содержащие гетероатомы (например, $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}$ изомеры: пропиналь, циклопропенон и пропадиенон) и их катион-радикалы представляют значимый интерес для понимания химии, протекающей в атмосферах планет и межзвёздном пространстве, а также для физической органической химии и масс-спектрометрии [1]. Одним из наиболее распространённых подходов для изучения высокореакционноспособных частиц является метод матричной изоляции [2]. В этой работе проведено исследование катион-радикала $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}^{+\bullet}$ посредством квантовохимических расчётов с использованием метода UCCSD(T). Данные расчётов сравниваются с результатами экспериментов по аргоновой матричной изоляции в комбинации с ИК и ЭПР спектроскопией.

Расчёты выполнены с использованием метода UCCSD(T) и корреляционно-согласованных базисов типа Lna_3 ($n = 2, 3, 4$). С помощью метода связанных кластеров рассчитаны геометрии, гармонические частоты и спиновые плотности, которые были использованы для вычисления констант сверхтонкого взаимодействия. Энергии $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}^{+\bullet}$ изомеров вычислялись на уровне UCCSD(T) с экстраполяцией к предельному базисному набору. Эксперименты проводились с заранее приготовленными газовыми смесями состава $\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}/\text{Ar}$ (1:3:1000), которые осаждались на охлаждаемую подложку криостата. Осаждённые матрицы облучались рентгеновским излучением при 6 К. Фотолиз облучённых матриц проводился набором ARPL-STAR-3W светодиодов. Образцы анализировались с использованием методов ИК и ЭПР спектроскопии.

По результатам квантовохимических расчётов на уровне UCCSD(T)/L3a_3, проведённых в данной работе [3], выявлены шесть изомеров катион-радикала $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}^{+\bullet}$: $\text{H}_2\text{CCCO}^{+\bullet}$ (I), *c*- $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}^{+\bullet}$ (II), $\text{HCCCHO}^{+\bullet}$ (III), *E*- $\text{HCCCHO}^{+\bullet}$ (IV), *Z*- $\text{HCCCHO}^{+\bullet}$ (V) и ионизированный комплекс $(\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{CO})^{+\bullet}$ (VI), а также было установлено, что относительная энергия UCCSD(T)/CBS+ZPVE возрастает в ряду $\text{I} < \text{IV} \sim \text{V} < \text{II} < \text{III} < \text{VI}$. Обнаружено, что ионизированный комплекс $(\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{CO})^{+\bullet}$ (VI) может преобразовываться в изомер V практически без барьера, а изомер V, в свою очередь, преобразовываться в катион-радикал IV с небольшим барьером в $1.71 \text{ ккал моль}^{-1}$. Перегруппировка катион-радикала IV в изомеры III, II и I, напротив, характеризуется сравнительно высокими энергетическими барьерами (48.77, 12.48 и $39.81 \text{ ккал моль}^{-1}$, соответственно). Установлено, что катион-радикал $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}^{+\bullet}$ образуется в аргоновой матрице в результате радиолитического изолированного комплекса 1:1 $\text{C}_2\text{H}_2 \cdots \text{CO}$. Сравнение расчётных и экспериментальных параметров катион-радикала $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}^{+\bullet}$ позволяет заключить, что в эксперименте наблюдается *E*- $\text{HCCCHO}^{+\bullet}$ изомер. При фотолизе *E*- $\text{HCCCHO}^{+\bullet}$ изомера светом с длиной волны 400–470 нм наблюдается изомеризация этого катион-радикала в $\text{H}_2\text{CCCO}^{+\bullet}$ изомер.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 19-03-00579-а).

1. Holmes J. L., Jobst K. J., Terlouw J. K. Small (poly) unsaturated oxygen containing ions and molecules: a brief assessment of their thermochemistry based on computational chemistry // *European Journal of Mass Spectrometry*. 2009. Т. 15, №. 2. С.261–273.
2. Bally T. Matrix isolation // *Reactive Intermediate Chemistry*. 2004. С.797–845.
3. Zasimov P. V., Tyurin D. A., Ryazantsev S. V., Feldman V. I. Formation and Evolution of $\text{H}_2\text{C}_3\text{O}^{+\bullet}$ Radical Cations: A Computational and Matrix Isolation Study // submitted to *Journal of American Chemical Society*.

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ 1-АЗАДИЕНОВ ИЗ N-ФЕНИЛБЕНЗАЛЬДИМИНА И ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА В СРЕДЕ KO^tBu/DMSO, КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Зубарев А.А., Орел В.Б.

Иркутский государственный университет

1-Азадиены, обладая разнообразной реакционной способностью, высоко ценятся в органическом синтезе: богатый электронами атом азота 1-азадиена может реагировать как нуклеофил, с другой стороны, α,β -ненасыщенный имин может действовать как электрофил при 1,2-присоединении или 1,4-присоединении типа Михаэля. Наконец, 1-азадиены могут реагировать как гетеродиены в реакциях циклоприсоединения. Кроме того, как алкеновая, так и иминная функциональные группы могут в принципе вступать в реакцию как диенофилы, диполярофилы или карбенофилы, приводя к образованию разных типов N-гетероциклов, которые, как правило, обладают хорошими лекарственными свойствами [1,2].

Недавно был открыт новый способ синтеза 1-азадиенов без использования переходных металлов, без нагревания, при атмосферном давлении из альдиминов и монозамещенных ацетиленов в среде KO^tBu/DMSO/THF (10:10:1)[3]. В этой работе отмечалось, что реакция не осуществляется в случае альдиминов или ацетиленов, содержащих неароматические заместители, например, (*E*)-N-бутил-1-фенилметанимина или третбутилацетилена. Ввиду ценности 1-азадиенов новый метод синтеза заслуживает внимания в качестве объекта дальнейшего как экспериментального, так и теоретического исследования.

В рамках комбинированного квантовохимического подхода B2PLYP-D2/6-311+G**//B3LYP/6-31+G* [4] нами исследован механизм образования 1-азадиенов на примере реакции N-фенилбензальдимина с фенилацетиленом. Экспериментально известно, что по этой реакции в среде KO^tBu/DMSO/THF (10:10:1), при температуре 14°C и 1 атм образуется 1,2,4-трифенил-1-азадиен с выходом 72%. Причем в ходе синтеза удается получить смесь стереоизомерных продуктов *1E,2E*- и *1Z,2E*-азадиенов в соотношении 3:1 [3].

Первоначально, в рамках анионной модели ANION_{GAS}[4], мы оценили кинетические и термодинамические характеристики возможных путей образования 1-азадиена: (i) через образование аниона (*E*)-фенил(фенилимино)метанида и его винилирование ацетиленом и (ii) через образование этинид-иона и его присоединение по C=N связи альдимина (схема 1). Образование аниона (*E*)-фенил(фенилимино)метанида оказывается термодинамически не выгодно ($\Delta G = 17,8$ ккал/моль), в то время как образование фенилэтинида приводит к понижению энергии на $\Delta G = -2,2$ ккал/моль (схема 1). Кроме того, активационный барьер винилирования ($\Delta G^\ddagger = 29,4$ ккал/моль, отсчитанный от суммы энергий исходных реагентов) больше, чем активационный барьер этинирования ($\Delta G^\ddagger = 13,5$ ккал/моль, отсчитанный от суммы энергий фенилэтинида, третбутанола и N-фенилбензальдимина). Таким образом, синтез 1,2,4-трифенил-1-азадиена запускает реакция этинирования, а не винилирования.

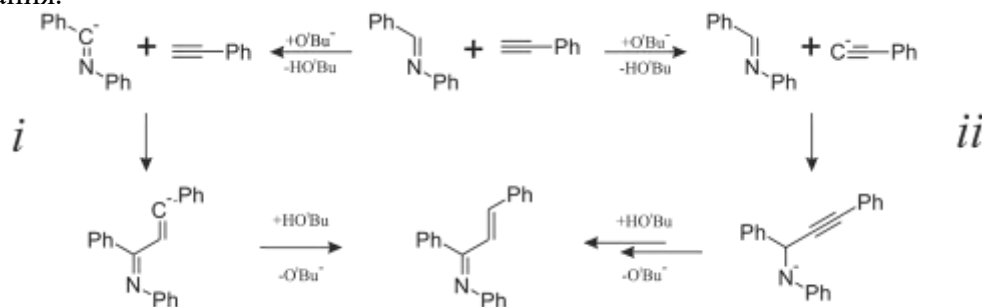


Схема 1. Пути образования 1,2,4-трифенил-1-азадиена через (i) винилирование (*E*)-фенил(фенилимино)метанида ацетиленом и (ii) этинирование N-фенилбензальдимина фенилэтинином

Далее, при моделировании всего механизма образования 1,2,4-трифенил-1-азида, суперосновный центр был представлен пентасольватным комплексом $\text{KO}^t\text{Bu}\cdot 5\text{DMSO}$ (модель **PENTA_{GAS}**), описывающим специфические взаимодействия реакционной системы с растворителем. Такой подход позволяет описывать стадию образования нуклеофилов и все последующие стадии этой реакции, отражая влияние катионного центра на каждом этапе. Отметим, что участие растворителя THF не рассматривалось. Точкой отсчета на поверхности потенциальной энергии являлась сумма энергий исходных компонентов реакционной системы [$\text{KO}^t\text{Bu}\cdot 5\text{DMSO} + \text{PhC}\equiv\text{CH} + \text{PhCH}=\text{NPh}$].

Формирование комплекса фенилэтинида **1** происходит в реакционной системе $\text{KO}^t\text{Bu}\cdot 5\text{DMSO}\cdot\text{PhC}\equiv\text{CH} + \text{PhCH}=\text{NPh}$ через переходное состояние $\text{TS}_{0\rightarrow 1}$ с активационным барьером $\Delta G^\ddagger_{0\rightarrow 1} = 2,7$ ккал/моль (Рис. 4). Этилирование N-фенилбензальдимида с активационным барьером $\Delta G^\ddagger_{1\rightarrow 2} = 13,2$ ккал/моль (Рисунок 2, а) приводит к образованию азааниона пропаргиламина **2**. Протонирование **2** с образованием пропаргиламина **3** осуществляется без активационного барьера, с повышением свободной энергии Гиббса на 0,6 ккал/моль. Изомеризация **3** в *1E,2E*-азидаин (*1E,2E-7*, рисунок 1, красная линия) начинается с депротонирования α -углерода в **3** третбутоксид-анионом с активационным барьером $\Delta G^\ddagger_{2\rightarrow 4} = 7,6$ ккал/моль и приводит к карбаниону пропаргиламина **4**. Промежуточный аллен **5** образуется за счет протонирования γ -углерода **4** третбутанолом с активационным барьером $\Delta G^\ddagger_{4\rightarrow 5} = 6,1$ ккал/моль. Далее аллен **5** с помощью третбутоксид-аниона перегруппировывается в азаанион **6** без активационного барьера через переходное состояние $\text{TS}_{5\rightarrow 6}$.

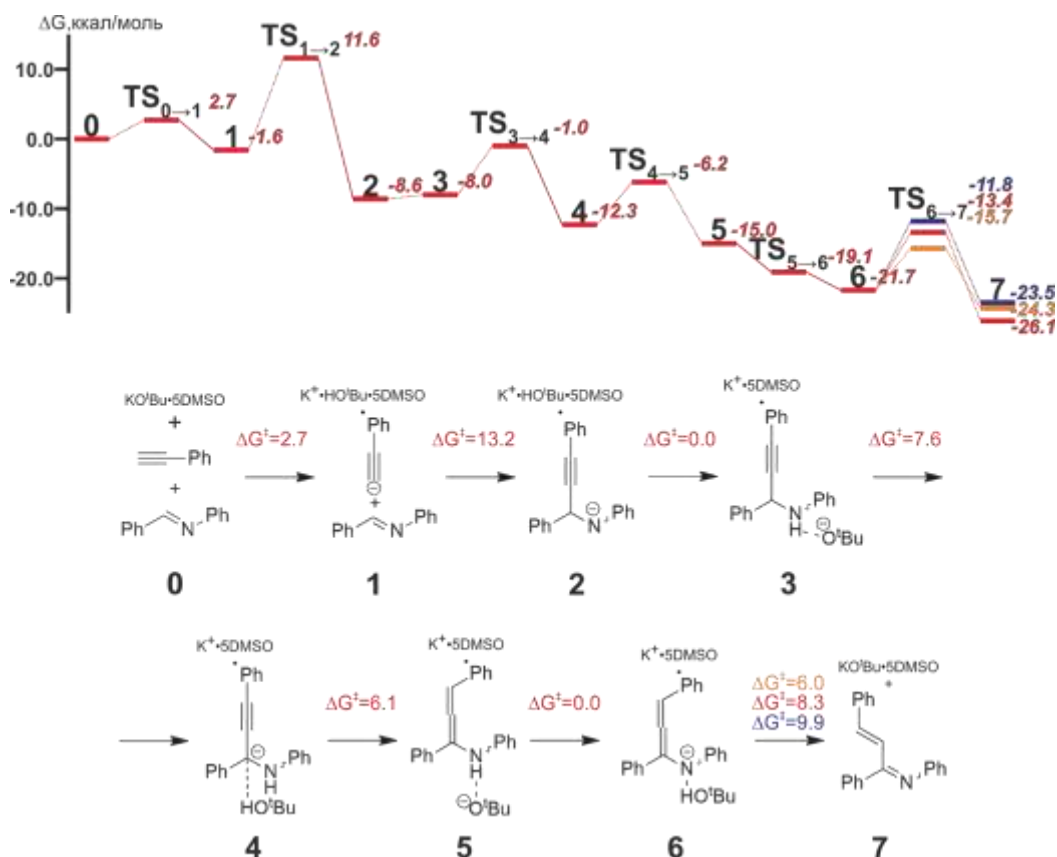


Рис. 4. Реакционный профиль образования 1,2,4-трифенил-1-азида в модели **PENTA_{GAS}**. Над стрелками указаны значения активационных барьеров, ΔG^\ddagger ккал/моль

Отметим, что во всех интермедиатах **2** - **6** достаточно свободно осуществляется вращения вокруг C–N-связи, активационные барьеры такого вращения не превышают 5,0 ккал/моль. При этом образуются интермедиаты, которые менее стабильны, $\Delta G = 0,9 \div 3,0$ ккал/моль, но которые характерны для альтернативного пути, приводящего к *1Z*-продуктам.

Заключительный этап изомеризации, т. е. образование *1E,2E*-изомера ($\Delta G = -26,1$ ккал/моль)– протонирование третбутанолом по β -углеродному атому **6**, которое происходит с активационным барьером $\Delta G^\ddagger = 8,3$ ккал/моль.

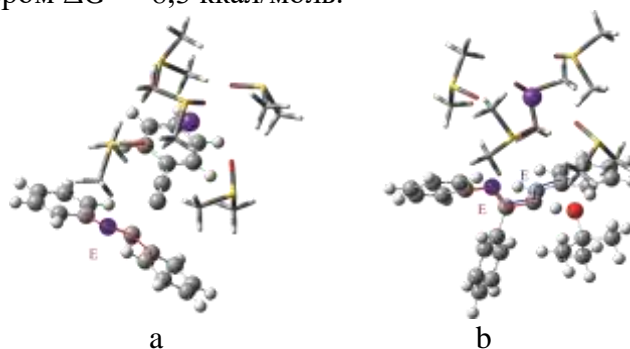


Рис. 2. Вид $TS_{1\rightarrow 2}$ лимитирующей (а) и $TS_{6\rightarrow 7}$ селективности определяющей (б) стадий

Активационный барьер из **6** в **7** (Рисунок 2, б), является наибольшим на пути превращения из **2** в **7**, поэтому для остальных стереоизомеров были оценены переходы через аналогичные переходные состояния $TS_{6\rightarrow 7}$. Так, образование термодинамически менее стабильного продукта *1Z,2E*-**7**-изомера ($\Delta\Delta G = 1,8$ ккал/моль) через $TS_{6\rightarrow 7}$ (Рисунок 1, оранжевая линия,) осуществляется с активационным барьером меньшим на 2,3 ккал/моль, что объясняет его присутствие в смеси как кинетического продукта. В то же время для образования *1E,2Z*-**7**-изомера, молекула третбутанола должна находиться с противоположной стороны относительно «ацетиленного» фрагмента аниона **6**. В этом случае протонирование осуществляется с бóльшим на 1,6 ккал/моль активационным барьером, относительно *1E,2E*- (Рисунок 1, синяя линия) Кроме этого *1E,2Z*-**7** изомер термодинамически менее стабилен, чем *1E,2E*-изомер ($\Delta\Delta G = 2,6$ ккал/моль). Поэтому, *1E,2Z*-**7**, *1Z,2Z*-**7** изомеры экспериментально не наблюдаются, так как затруднено образование *2Z*-центра.

В рамках комбинированного подхода B2PLYP-D2/6-311+G**//B3LYP/6-31+G* показано, что образование 1-азадиенов запускается реакцией этинилирования альдимины фенилэтинид-ионом, а не реакцией винилирования аниона альдимины ацетиленом. Это связано с термодинамической выгодностью образования исходного фенилэтинид-иона из фенилацетилена в сравнении с существенной невыгодностью образования (*E*)-фенил(фенилимино)метанида из N-фенилбензальдимины, а кроме того с практически вдвое меньшим, по сравнению с винилированием, активационным барьером этинилирования. Образование смеси *2E*-стереопродуктов *1E,2E*- : *1Z,2E*- = 3 : 1 связано с кинетически более выгодным протонированием в *1Z,2E*-азадиен и его переходом в термодинамически более стабильный *1E,2E*-азадиен, тогда как образование *2Z*-стереоцентра кинетически и термодинамически затруднено.

Работа выполнена в рамках государственного задания министерства науки и высшего образования РФ FZZE-2020-0025.

1. Bidusenko I.A., Schmidt E.Y., Trofimov B.A. First Example of the Aza-Favorskii Reaction. Ethynylation of C=N Bond in the Superbasic System t-BuOK–DMSO // Russ. J. Org. Chem. 2018. Vol. 54, № 9. P. 1422–1424.

2. Groenendaal B., Ruijter E., Orru R.V.A. 1-Azadienes in cycloaddition and multicomponent reactions towards N-heterocycles // Chem. Commun. 2008. № 43. P. 5474.

3. Schmidt E.Y. et al. Transition-Metal-Free Superbase-Catalyzed C-H Vinylation of Aldimines with Acetylenes to 1-Azadienes // J. Org. Chem. 2020. Vol. 85, № 5. P. 3417–3425.

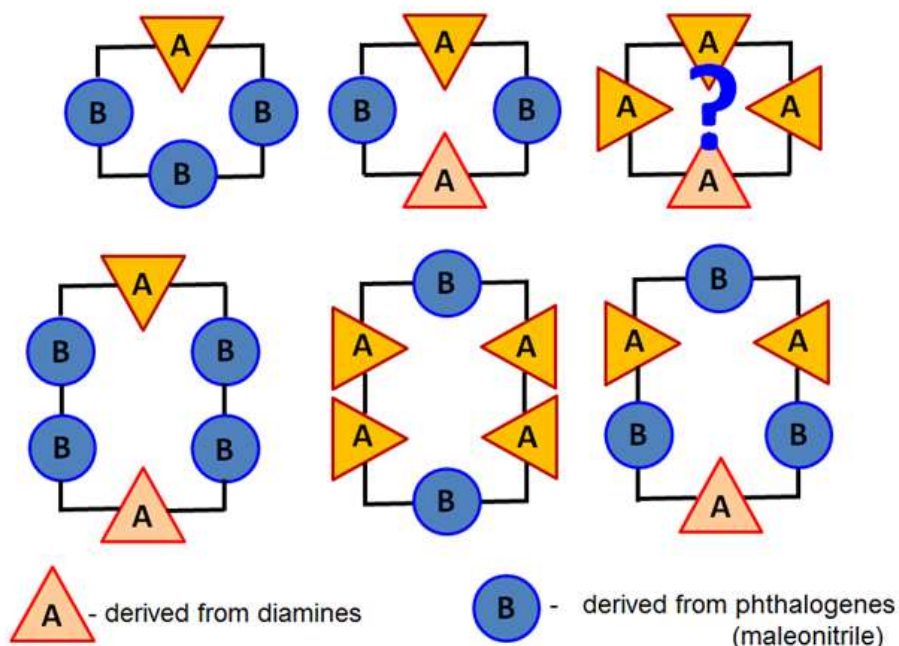
4. Vitkovskaya N.M. et al. Quantum-chemical models of KOH(KOBut)/DMSO superbasic systems and mechanisms of base-promoted acetylene reactions // Int. J. Quantum Chem. 2020. Vol. 120, № 9. P. 1–12.

ПОРФИРИНОИДЫ. СТРОЕНИЕ И АРОМАТИЧНОСТЬ

Исляйкин М.К.

Ивановский государственный химико-технологический университет
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново

Рассмотрены зависимости структура-ароматичность в ряду макрогетероциклических соединений с использованием методов квантовой химии, проведена систематизация данных и составлена обучающая выборка для программного комплекса ОСЧЕМ, функционирующего на основе искусственного интеллекта.



Работа выполнена при поддержке гранта Министерства науки и высшего образования РФ № 075-15-2021-579.

1. Islyaikin M. K., Ferro V. R., García de la Vega J. M. Aromaticity in Tautomers of Triazoleporphyrizine // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* - 2002. - №12. - P.2104 – 2109.

2. A. V. Zakharov, M. G. Stryapan, M. K. Islyaikin. Structure, electronic and vibrational spectra and aromaticity of hemiporphyrizine and its hydrates: a density functional theory study // *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, 2009, 906, 56-62.

3. Olga N. Trukhina, M. Salomé Rodríguez-Morgade, Silke Wolfrum, Esmeralda Caballero, Natalia Snejko, Elena A. Danilova, Enrique Gutiérrez-Puebla, Mikhail K. Islyaikin, Dirk M. Guldi, Tomás Torres. Scrutinizing the Chemical Nature and Photophysics of an Expanded Hemiporphyrizine: The Special Case of [30]Trithia-2,3,5,10,12,13,15,20,22,23,25,30-dodecaazahexaphyrin // *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 12991–12999.

4. Arseniy A. Otlyotov, Vladimir V. Veretennikov, Anton P. Merlyan, Evgeny N. Ivanov, Yana E. Filippova, Yuriy A. Zhabanov, Mikhail K. Islyaikin. Hemihexaphyrizine and Thiadiazole Annulated Hemihexaphyrizine: A Theoretical Insight into Aromaticity and Energetics of Hydrogen Bonding. *Macroheterocycles* 2019 12(2) 209-214.

5. Bacilla Ana C. C., Okada Yusuke, Yoshimoto Soichiro, Islyaikin Mikhail K., Koifman Oskar I.; Kobayashi Nagao. Triangular Expanded Hemiporphyrizines: Electronic Structures and Nanoscale Characterization of Their Adlayers on Au(111) // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2021, 94, No.1, 34–43.

6. <https://ochem.eu/home/show.do>

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЗОМЕТИЛИЛИДОВ С СИСТЕМОЙ π -СВЯЗЕЙ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Калашян А.Р., Орлов В.Ю.

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова

Одним из способов решения проблемы применения углеродных нанотрубок (УНТ) является модификация – присоединение функциональных групп различной природы к их поверхности. Это преобразование вызывает значительное изменение их электронного строения и функциональных свойств, тем самым формируя новые углеродсодержащие нанообъекты

В нашей работе рассмотрено взаимодействие углеродных нанотрубок с азометилилидами – т.н. реакция Прато.

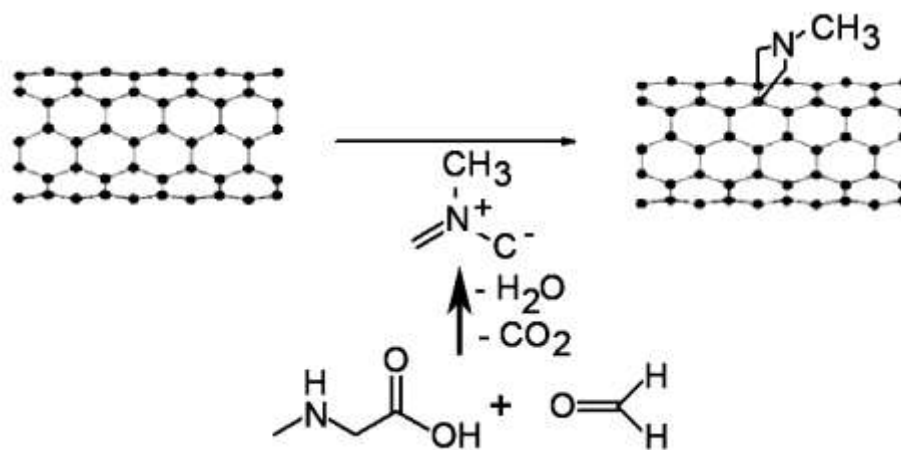


Рис. 1. Взаимодействие углеродных нанотрубок с азометилилидами.

На основе экспериментальных и литературных данных сделаны предположения об особенностях реализации механизмов этих процессов. Методом компьютерного моделирования проведена верификация сделанных предположений, сделаны заключения о пространственной и электронной структуре интермедиатов и переходных состояний.

1,3-Диполярное циклоприсоединение – азометиновое присоединение; сгенерированное путем термической конденсации альдегидов и α -аминокислот формирует возможность растворения УНТ материалов. При взаимодействии аминокислот с альдегидами через стадию образования карбиноламинов образуются замещенные иминов (основания Шиффа).

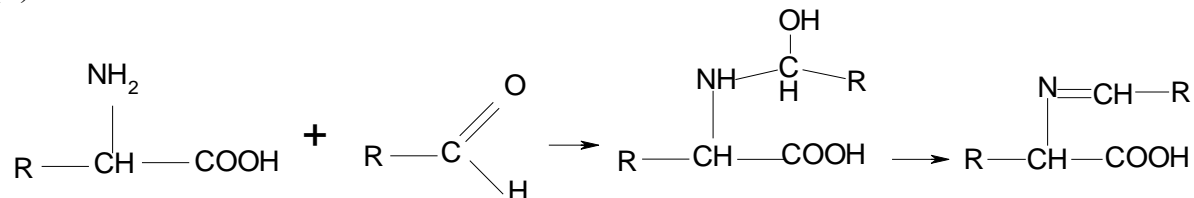


Рис. 2. Образование замещенных иминов.

Процесс присоединения реакционноспособных интермедиатов, эффективно атакующие УНТ, реализуется как на стенки так и на «шапочки». Использование реакции Прато дает перспективу вводить функциональные группы, не деформируя стенки углеродных нанотрубок.

Нами исследовано взаимодействие азометиновых илидов, формируемых из взаимодействием α -аминокислот (глицина и L-гистидина) и альдегидов (ацетальдегида и ванилина) с УНТ.

При выполнении работы было проведено квантово-химическое исследование данной реакции, рассчитаны геометрические параметры точек присоединения, свободного состояния и переходного состояния системы «илид - нанотрубка», построены профили поверхностей потенциальной энергии указанного процесса. Моделирование проводилось с использованием FireFly 8.2 методом DFT с применением корреляционно-обменного гибридного функционала (B3LYP) с базисным набором 6-31++G(d,p)

Проведено исследование реакции циклоприсоединения различных структур к фрагменту нанотрубки модификации «кресло» (хиральность 8-8) диаметром 10,80 Å и длиной в 8 углеродных колец (21,4 Å). В качестве присоединяемых структур были рассмотрены азометин-илиды $\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2$ и $\text{CH}_2\text{-NCH}_3\text{-CH}_2$.

Пространственная конфигурация системы «УНТ – присоединяемая структура», соответствующая переходному состоянию процесса циклоприсоединения (максимальное значение энергии системы) на примере с илидом $\text{CH}_2\text{-NCH}_3\text{-CH}_2$ представлена на рис. 3. Расстояние между молекулой илида и поверхностью УНТ составляет 2,42 Å.

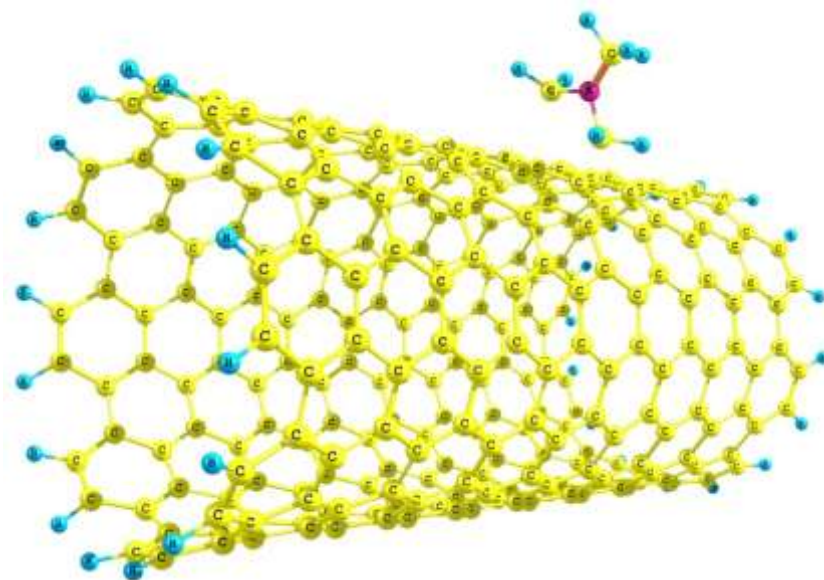


Рис. 3. Пространственное строение системы «УНТ- азометинилид»

В ходе работы было проведено квантово-химическое исследование зависимости энергии системы «углеродная нанотрубка – присоединяемая структура» от расстояния между молекулой и УНТ. При этом были установлены значения энергии исходного состояния системы ($L = 3,15\text{-}3,30$ Å), соответствующего отсутствию взаимодействия между УНТ и молекулой, переходного состояния процесса ($L = 2,20\text{-}2,40$ Å), соответствующего максимуму энергии, и окончательного формирования цикла на поверхности УНТ ($L = 1,50\text{-}1,60$ Å).

Для каждой из рассмотренных систем были построены энергетические профили процесса циклоприсоединения, представленные на Рис. 4-5.

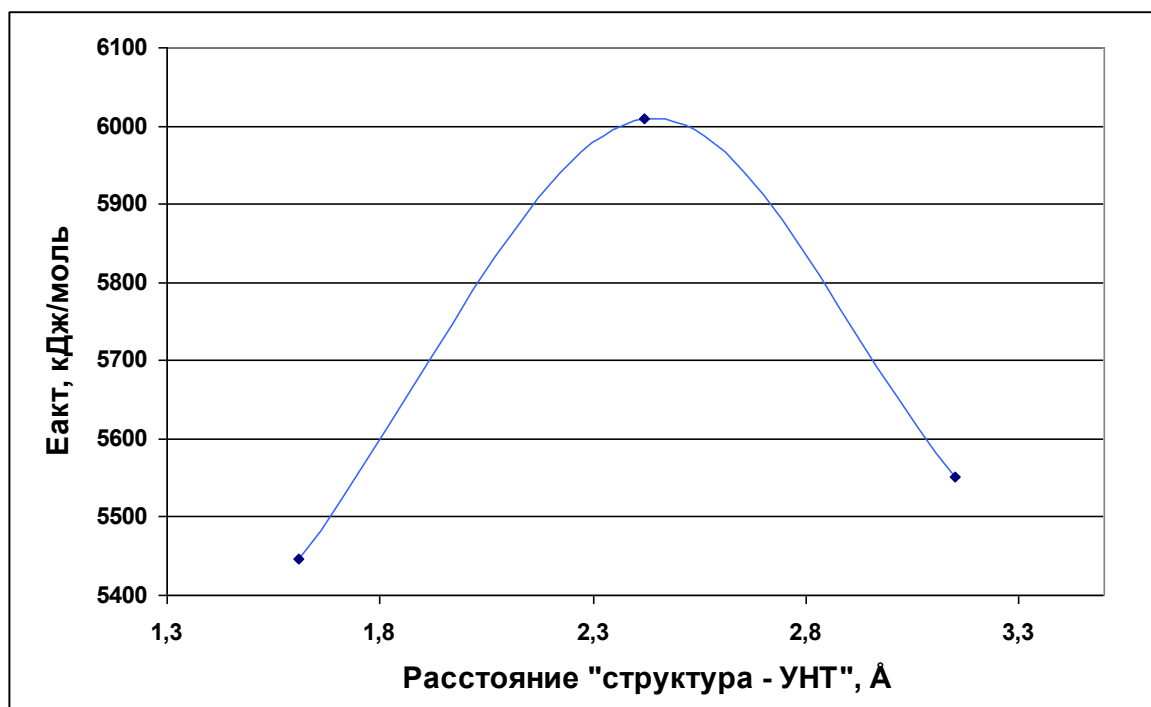


Рис. 4. Энергетический профиль для системы «УНТ (8,8) – илид $\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2$ »

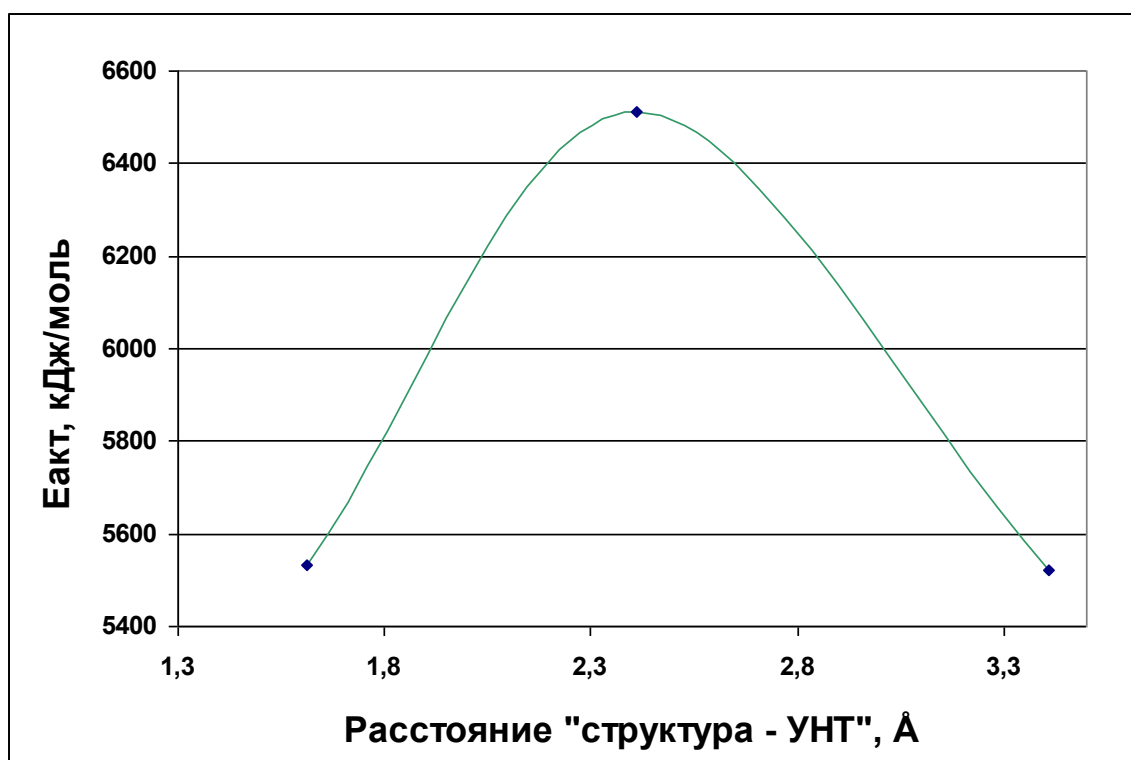


Рис. 5. Энергетический профиль для системы «УНТ (8,8) – илид $\text{CH}_2\text{-NCH}_3\text{-CH}_2$ »

Также были найдены значения энергетических барьеров процесса, соответствующие разности энергий системы в начальном и в переходном состоянии.

Анализ построенных профилей и полученных значений энергетических барьеров процесса циклоприсоединения для системы «структура - УНТ 8-8» позволяет сделать вывод о том, что при постоянном диаметре нанотрубки величина барьера возрастает от $\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2$ к $\text{CH}_2\text{-NCH}_3\text{-CH}_2$.

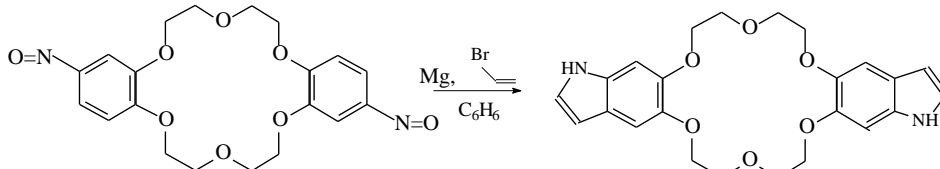
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ВИНИЛИРОВАНИЯ 4',4''-ДИНИТРОЗОДИБЕНЗО-18-КРАУН-6 ПО РЕАКЦИИ ГРИНЬЯРА- БАРТОЛИ

Козинская Л., Мирхамитова Д.

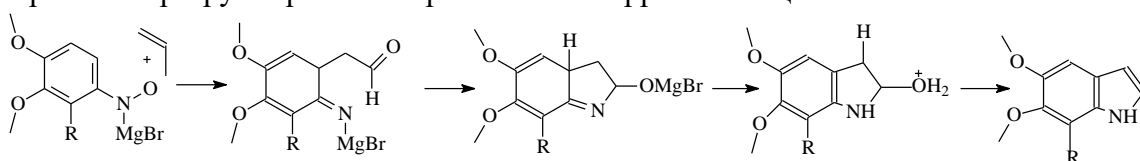
Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека

Индолы и индолпроизводные соединения относятся к одним из самых распространенных в природе гетероциклическим системам [1]. Среди полностью ароматических гетероциклов на основе ядра индола можно выделить кватернизованный *N*-метилкриптолепин, который показал активность против грибов *Cryptococcus neoformans* и *Candida albicans*, ассоциированных с вирусом иммунодефицита человека (ВИЧ) и синдромом приобретенного иммунодефицита (СПИД), а также *Aspergillus flavus* [2].

Благодаря наличию в системе нескольких реакционных центров гетероциклические макроциклы открывают путь к получению новых гетероциклических систем. Метод получения индолов Бартоли [3] с помощью реакции Гриньяра можно применить и к 4',4''-динитрозодибензо-18-краун-6 по следующей схеме:



Синтез Бартоли объясняет взаимодействие нитробензолов с 4 молями винилмагнийбромида. Молекула реактива Гриньяра присоединяется к двум атомам кислорода с образованием интермедиата, который подвергается [3,3]-сигматропной перегруппировке с образованием пиррольного цикла.



Винилирование 4',4''-динитрозодибензо-18-краун-6 проводили при температуре 0⁰С в течение 3 ч, в качестве растворителя использовали тетрагидрофуран. За ходом реакции следили методом ТСХ, в системе ацетон: гексан 2:1. Образовавшийся продукт, представляет собой кристаллы с т.пл. 114-118⁰С, с характерным запахом.

Таблица 1

Некоторые характеристики продукта винилирования 4',4''-динитрозодибензо-18-краун-6

	Т.пл., °С	Выход, %	Найдено, %				Брутто формула
			С	Н	Н	О	
эксперимент	114-118	68	61.34	5.72	-	-	C ₂₄ H ₂₈ N ₂ O ₈
расчет	100		61.28	5.53	5.96	27.23	C ₂₄ H ₂₈ N ₂ O ₈

Расчет энергии образования и выбор оптимального метода для дальнейшего расчета.

TotalEnergy

1. "Оптимизация молекулы"

MM+ Energy=52.181201 kcal/mol Gradient=0.099838

Amber Energy=36.691530 kcal/mol Gradient=0.097114

Bio Energy=78.432909 kcal/mol Gradient=0.096945

OPLS Energy=14.921256 kcal/mol Gradient=0.09021

При расчете энергии образования наиболее подходящей для расчета является OPLS, так как среди эмпирических методов в MM+ AMBER и BIO энергия образования высокая.

С помощью квантово-химического расчета оптимизирована структура дииндоло-18-краун-6, рассчитаны длины связей и углы.

2. Динамика молекулы (OPLS):

Time=1 ps

T=277.713 K

Kinetic=53.2574

Potential=67.322

TotalEnergy=141.675 kcal/mol



Рис. 1. 3D структура дииндоло-18-краун-6
Сгенерирован ¹H-ЯМР-спектр, проведено сравнение данных с экспериментом.

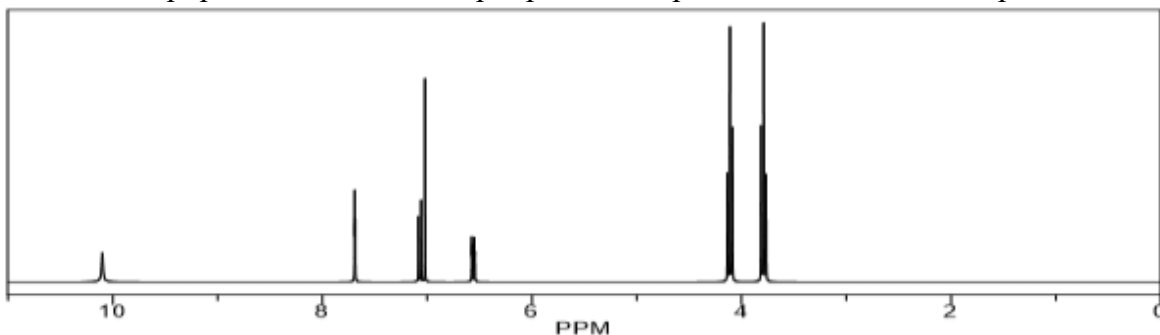


Рис.2. Квантово-химический расчет ¹H- ЯМР- спектра дииндоло-18-краун-6

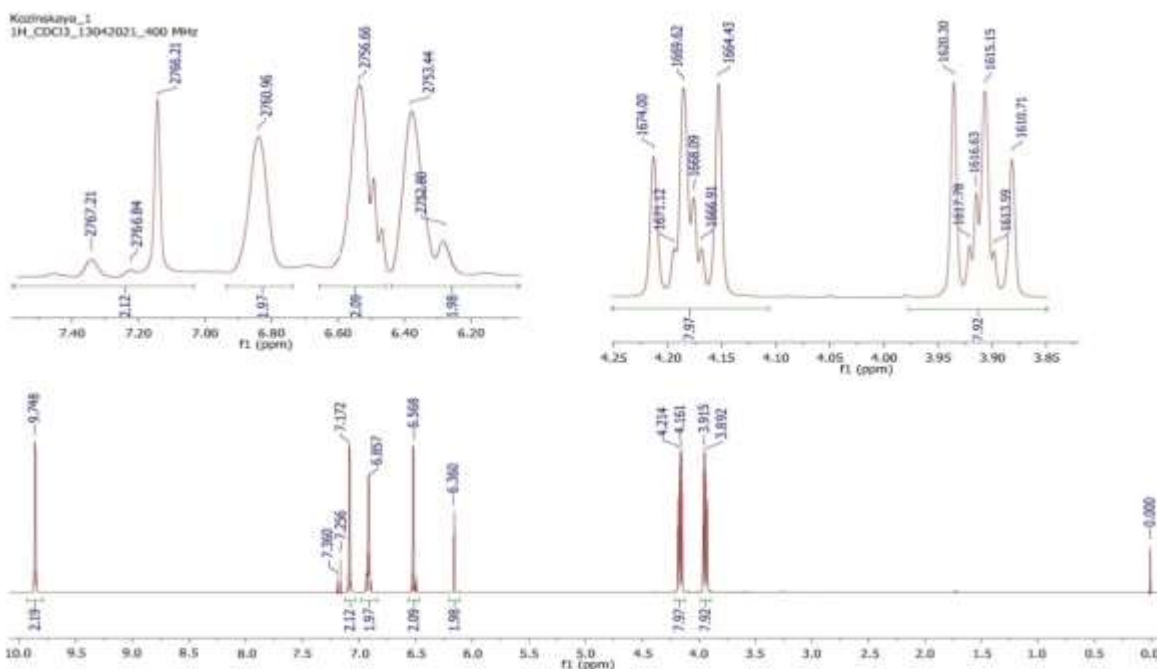


Рис. 3. Рис.1. ¹H- ЯМР- спектр дииндоло-18-краун-6

Таблица 2

Сравнение данных ¹H- ЯМР- спектров дииндоло-18-краун-6

	β -O-CH ₂	α -O-CH ₂	HC=CH-NH	Ar-H3',3''	Ar-H6',6''	HC=CH-NH	NH
Расчет	3.79	4.11	6.56	7.07	7.07	7.07	10.1
Эксперимент	3.89-3.81	4.16-4.21	6.36	6.56	6.85	7.17	9.74

Сгенерирован ¹³C-ЯМР-спектр, проведено сравнение данных с экспериментом.

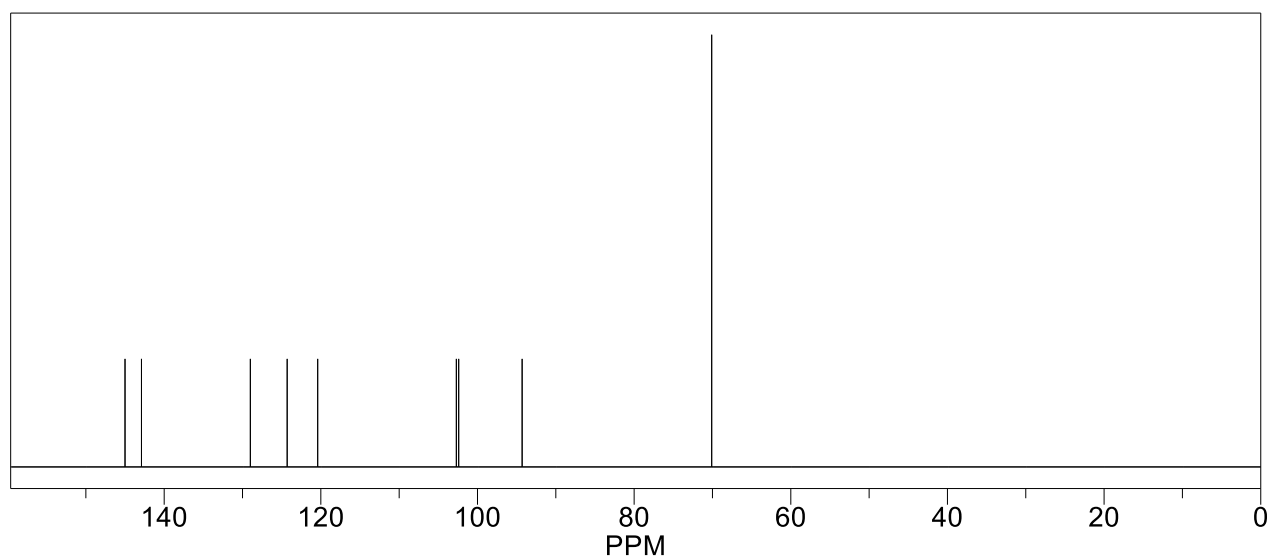


Рис.4. Квантово-химический расчет ^{13}C - ЯМР- спектра дииндоло-18-краун-6

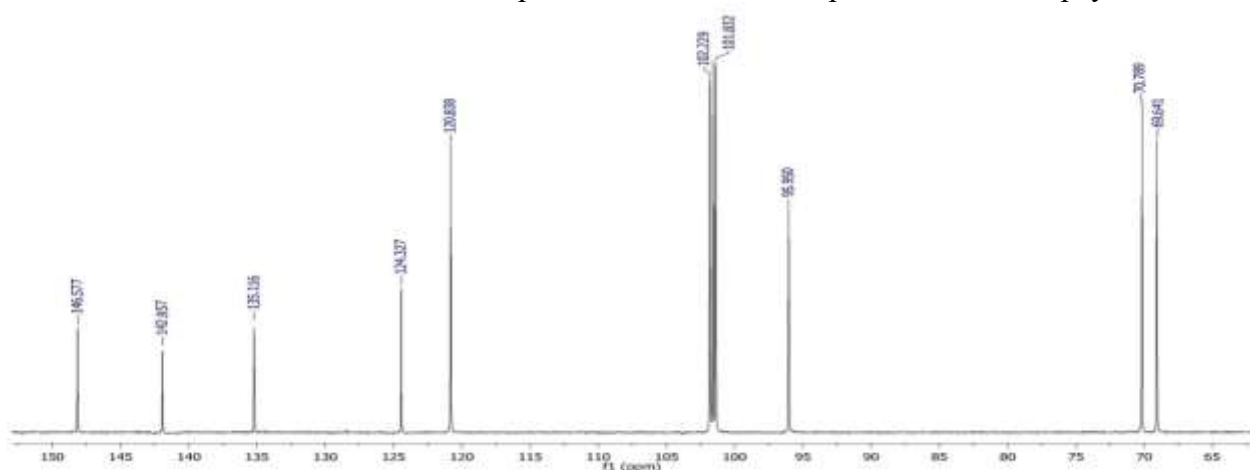


Рис.5. ^{13}C - ЯМР- спектр дииндоло-18-краун-6

Таблица 3

Сравнение данных ^{13}C - ЯМР- спектров дииндоло-18-краун-6

	$\alpha, \beta\text{-O-CH}_2$	Ar-3',3'' Ar-6',6''	HC=CH- NH	Ar-5',5''	HC=CH- NH	Ar-4',4'' Ar-1',1''	Ar-2',2''
Расчет	69.64-70.78	95.95 101.83	102.22	120.83	124.32	135.11 142.95	146.57
Эксперимент	70.1	94.3 102.4	102.7	120.4	124.3	129.0 142.9	145.0

Полученные расчеты полностью согласуются с экспериментальными данными.

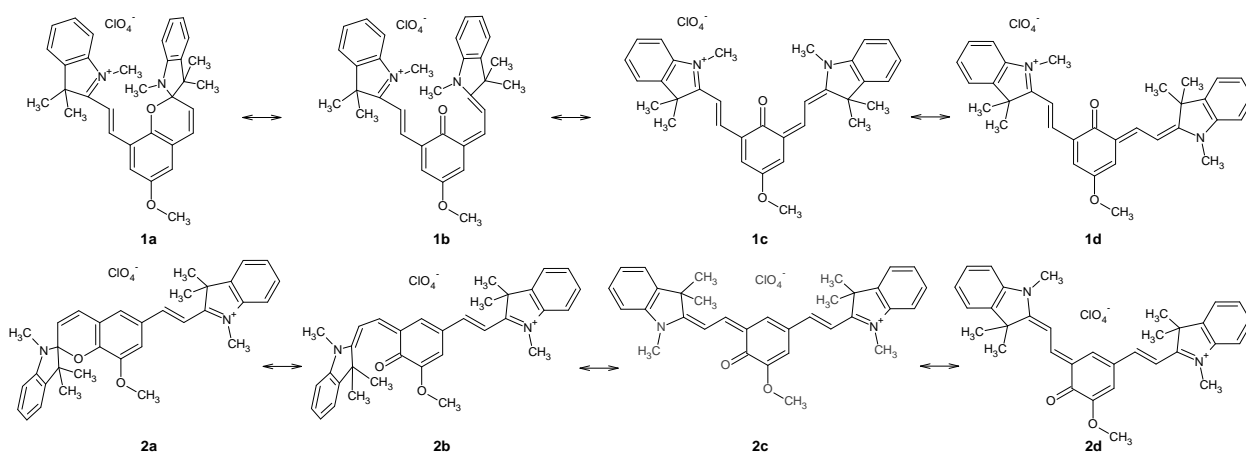
1. Sharma V., Kumar P., Pathak D. Biological importance of the indole nucleus in recent years: a comprehensive review // J. Heterocycl. Chem. 2010. Vol. 47, P. 491-502.
2. Ablordeppey S. Y., Fan P., Li S., Clark A. M., Hufford C. D. Substituted indoloquinolines as new antifungal agents // Bioorg. Med. Chem. 2002. Vol. 10, P. 1337-1346.
3. Bartoli G., Palmieri G., Bosco M., Dalpozzo R. The reaction of vinyl Grignard reagents with 2-substituted nitroarenes: a new approach to the synthesis of 7-substituted indoles // Tetrahedron Lett. 1989. Vol. 30, P. 2129-2132.

ОСОБЕННОСТИ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПОЛОЖЕНИЯ СОПРЯЖЕННОГО КАТИОННОГО ФРАГМЕНТА В МОЛЕКУЛАХ СПИРОПИРАНОВ

Козленко А.С., Коваль В.В., Пугачев А.Д., Ожогин И.В., Макарова Н.И., Лукьянов Б.С.

Южный федеральный университет

Спиропираны являются одним из наиболее интенсивно исследуемых типов динамических молекулярных систем. Благодаря наличию напряженной связи $C_{\text{спиро}}-O$, их молекулы способны к обратимой изомеризации между закрытой спироциклической (СП) и несколькими открытыми мероцианиновыми (МЦ) формами под действием различных факторов. Поэтому спиропираны уже достаточно долгое время привлекают внимание в качестве активных компонентов различных интеллектуальных материалов. В большинстве случаев основными требованиями к таким системам является длинноволновый максимум поглощения и достаточно продолжительное время жизни активной формы. Ранее был разработан метод получения катионных производных с удлиненной цепью сопряжения [1], что в ряде случаев позволило значительно улучшить вышеупомянутые характеристики. По данным спектроскопических исследований было установлено, что для производных, содержащих катионный заместитель в *para*-положении относительно атома кислорода бензопиранового фрагмента, в отличие от *ortho*-катионзамещенных аналогов, наблюдается частичная стабилизация *транс*-МЦ изомера [2, 3]. Целью данного исследования является установление причин подобного поведения молекул на примере соединений **1** и **2**. Изомеризацию спиропиранов можно представить как двухстадийный процесс, включающий разрыв $C_{\text{спиро}}-O$ связи с образованием ССС изомера (b) и дальнейшую трансформацию в одну из трансoidных форм – ТТС (c) или ТТТ (d). При этом в ряде случаев прямо или косвенно был зафиксирован переход между двумя *транс*-изомерами [4, 5]. Таким образом, в данной работе мы будем придерживаться четырехстадийной модели изомеризации.



Квантово-химическое моделирование проводилось в газовой фазе в рамках теории функционала плотности с трехпараметрическим корреляционным функционалом Ли-Янга-Парра (B3LYP) [6] и базисом 6-311++G(d,p) при помощи программного пакета Gaussian 16 [7]. Стационарные точки на поверхностях потенциальной энергии (ППЭ) идентифицированы путем аналитического расчета матрицы констант. Для анализа орбиталей естественных связей (NBO) использовалась программа NBO 6.0 [8].

В качестве показателя для первичной оценки особенностей распределения электронной плотности в молекуле мы использовали электростатических потенциал, рассчитанный по схеме Мерца-Кольмана [9]. Отрицательные значения потенциала как правило характерны для гетероатомов, что согласуется с их электроотрицательностью. Положительный же заряд

катионного фрагмента, вероятно, в силу ярко выраженного мезомерного эффекта, локализуется главным образом на атомах С(3'') и С(12'). Метоксильная группа проявляет более ярко выраженный М⁺ эффект в случае соединения **2**. При этом стоит отметить, что в случае соединения **2** для ССС-ТТТ изомера наблюдается более равномерный характер изменения потенциала в бензопирановой части и в катионном фрагменте, что указывает на более эффективную делокализацию электронной плотности вдоль цепи сопряжения и перенос заряда на катионный фрагмент по сравнению с соединением **1**. При этом вышеуказанные эффекты в случае ТТТ-ТТТ изомера выражены более ярко, чем для ТТС-ТТТ.

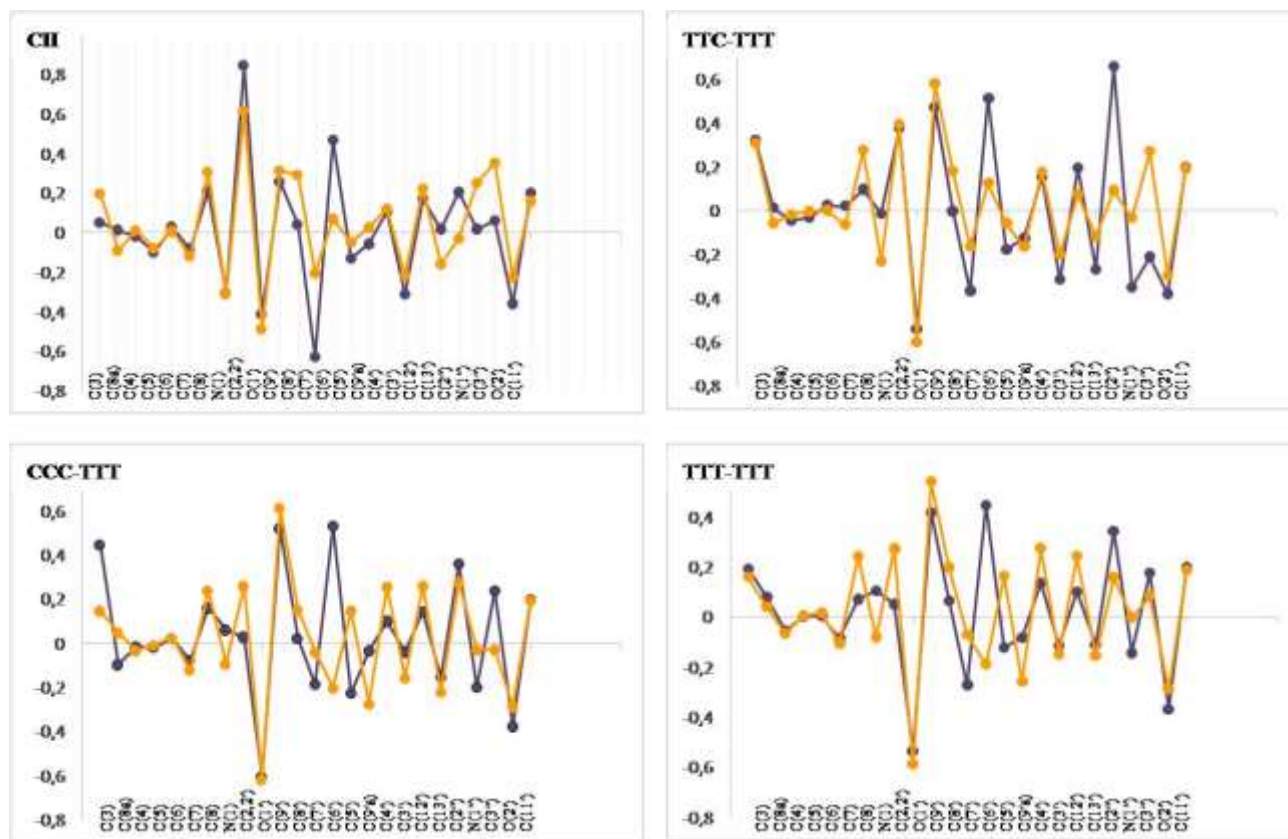


Рисунок 1. Значения электростатического потенциала для соединения **1** (фиолетовый) и **2** (оранжевый).

Исследование соединений методом NBO позволило установить, что наличие аниона при моделировании существенно влияет на распределение гипервалентных связей в молекуле спиропирана, хотя в рамках данного подхода значимых взаимодействий между анионом и остальной частью молекулы не обнаружено. На первой стадии изомеризации ССС-ТТТ изомер в случае соединения **1** дестабилизирован относительно СП вследствие вклада локализованных взаимодействий примерно в 10 раз сильнее, чем аналогичные формы в случае соединения **2** (ΔE_L равна 147.6 и 14.8 ккал/моль соответственно). Нелокализованные взаимодействия вносят вклад в дестабилизацию трансoidных изомеров соединения **1** (ΔE_{NL} относительно *цис*-формы равна 131.3 и 154.8 ккал/моль соответственно для ТТС-ТТТ и ТТТ-ТТТ изомеров) и, напротив, стабилизируют таковые в случае соединения **2** (ΔE_{NL} относительно *цис*-формы равна 16.7 и 6.1 ккал/моль соответственно для ТТС-ТТТ и ТТТ-ТТТ изомеров).

Таким образом, в ходе данного исследования было установлено, что анион в значительной степени оказывает влияние на структуру и свойства спиропиранов с сопряженным катионным заместителем, несмотря на отсутствие ярко выраженных взаимодействий между частями системы в рамках теории NBO. Исследование

электростатического потенциала и распределения электронной плотности может служить достаточно наглядным методом предварительной оценки реакционной способности структур

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности (Южный федеральный университет, № 0852-2020-00-19).

1.Ткачев В.В., Лукьянов Б.С., Лукьянова М.Б., Пугачев А.Д., Алдошин С.М., Минкин В.И. Исследование нового продукта реакции конденсации перхлората 1,2,3,3-тетраметилиндолиния с 2,6-диформил-4-метил-фенолом // ЖСХ. 2016. Т. 57, № 6. С. 1334-1335.

2.Лукьянова М.Б., Ткачев В.В., Лукьянов Б.С., Пугачев А.Д., Ожогин И.В., Комиссарова О.А., Алдошин С.М., Минкин В.И. Исследование строения новых продуктов реакции конденсации перхлората 1,2,3,3-тетраметилиндолиния с метоксизамещенными диформилфенолами // ЖСХ. 2018. Т. 59 № 3. С. 588- 593.

3.Pugachev A.D., Ozhogin I.V., Lukyanova M.B., Lukyanov B.S., Kozlenko A.S., Rostovtseva I.A., Makarova N.I., Tkachev V.V., Aldoshin S.M., Metelitsa A.V. Synthesis, structure and photochromic properties of indoline spiropyrans with electron-withdrawing substituents // J. Mol. Str. 2020. 129615.

4.Hobley J., Malatesta V., Millini R., Montanari L., Neil Parker O. Proton exchange and isomerisation reactions of photochromic and reverse photochromic spiro-pyrans and their merocyanine forms. Phys. Chem. Chem. Phys. 1999,1. P. 3259-3267.

5.Pugachev A.D., Ozhogin I.V., Lukyanova M.B., Lukyanov B.S., Rostovtseva I.A., Dorogan I.V., Makarova N.I., Tkachev V.V., Metelitsa A.V., Aldoshin S.M. Visible to near-IR molecular switches based on photochromic indoline spiropyrans with a conjugated cationic fragment // Spectrochimica Acta A. 2020. V. 230. 118041.

6.Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. J. Chem. Phys. 1993. V. 98, 7. 5648-5652.

7.Gaussian 16, Revision C.01, 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. V. 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. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. 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.

8.NBO 6.0. E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, C. R. Landis, and F. Weinhold, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, 2013. <http://nbo6.chem.wisc.edu>

9.Besler B. H., Merz Jr. K. M., Kollman P. A., Atomic charges derived from semiempirical methods. J. Comp. Chem. 1990. V. 11 P. 431-439.

ВОЗБУЖДЁННЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ РАДИКАЛА ОН: НЕАДИАБАТИЧЕСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Козлов С.В., Пазюк Е.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Радикал ОН играет важнейшую роль в атмосферных процессах на Земле [1], его присутствие было обнаружено также на других планетах солнечной системы [2] и непосредственно в атмосфере Солнца [3]. Для понимания механизмов процессов с участием ОН необходима максимально полная информация об энергетических и радиационных характеристиках молекулы, особенно в возбуждённых электронных состояниях.

В работе проведены квантовохимические расчёты возбуждённых электронных состояний молекулы ОН, сходящихся к первым шести диссоциационным пределам. Для атомов О и Н использованы базисные наборы $cc-pVnZ$ ($n = D, T, Q$). Молекулярные орбитали получены методом CASSCF, в активное пространство включены $1,2s + 2p$ орбитали водорода и $2,3s + 2,3p$ орбитали кислорода. Для учёта динамической корреляции использовали метод MRCI. В рамках данной методики были определены функции собственных дипольных моментов и дипольных моментов спин-разрешённых электронных переходов в интервале межъядерных расстояний от 0.5 до 5 Å, а также матричные элементы спин-орбитального и электронно-вращательного взаимодействия между состояниями ${}^2\Sigma$ и ${}^2\Pi$. Расчёты выполнены в пакете MOLPRO 2019 [4]. Полученные результаты сопоставлены с доступными теоретическими и экспериментальными данными [5]. Основное внимание в работе уделено анализу влияния внутримолекулярных взаимодействий на структурно-динамические характеристики ровибронных состояний. В частности, на величину расщепления между Ω -компонентами и Λ -удвоения в $X^2\Pi_Q$ состоянии [6] и в возбуждённом $C^2\Pi$ состоянии изотополога OD [7].

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00272, <https://rscf.ru/project/22-23-00272/>

1. Lelieveld J., Dentener F.J., Peters W., Krol M.C. On the role of hydroxyl radicals in the self-cleansing capacity of the troposphere // *Atmos. Chem. Phys.* 2004. V. 4. P. 2337–2344.

2. Piccioni G. et al. The VIRTIS-Venus Express technical team. first detection of hydroxyl in the atmosphere of Venus. // *Astronomy and Astrophysics.* 2008. V. 483 P. 29–33.

3. Asplund M., Grevesse N., Sauval A.J., Allende Prieto C., Kiselman D. Line formation in solar granulation IV. [OI], OI and OH lines and the photospheric O abundance. // *Astronomy and Astrophysics.* 2004. V. 417 P. 751–768.

4. Werner H.-J. Knowles P.J., Knizia G., Manby F.R., Schütz M., Celani P., Györffy W., Kats D., Korona T., Lindh R., Mitrushenkov A., Rauhut G., Shamasundar K.R., Adler T.B., Amos R.D., Bennie S.J., Bernhardsson A., Berning A., Cooper D.L., Deegan M.J.O., Dobbyn A.J., Eckert F., Goll E., Hampel C., Hesselmann A., Hetzer G., Hrenar T., Jansen G., Köppl C., Lee S.J.R., Liu Y., Lloyd A.W., Ma Q., Mata R.A., May A.J., McNicholas S.J., Meyer W., Miller T.F. III, Mura M.E., Nicklass A., O'Neill D.P., Palmieri P., Peng D., Petrenko T., Pflüger K., Pitzer R., Reiher M., Shiozaki T., Stoll H., Stone A.J., Tarroni R., Thorsteinsson T., Wang M., Welborn M. MOLPRO, version 2019.2, a package of ab initio programs. 2019; see <https://www.molpro.net>

5. Yousefi M. Bernath P.F., Hodges J., Masseron T. A new line list for the $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ electronic transition of OH // *JQSRT.* 2018. V. 217. P. 416–424

6. Coxon J.A. Sappety A.D., Copeland R.A. Molecular constants and term values for the hydroxyl radical, OH: The $X^2\Pi$ ($v = 8, 12$), $A^2\Sigma^+$ ($v = 4-9$), $B^2\Sigma^+$ ($v = 0, 1$), and $C^2\Sigma^+$ ($v = 0, 1$) states. // *J. Mol. Spectrosc.* 1991. V.145. P. 41–55

7. Huber K.P., Holland F., Coxon J.A. Jet emission spectroscopy of OH and OD near 1850 Å: First observation of a ${}^2\Pi \rightarrow {}^2\Pi$ electronic transition of OD // *J. Chem. Phys.* 1992. V. 96, P. 1005

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ РЕАКЦИЙ РАСПАДА ТИОФОРМАЛЬДЕГИДНОГО ДИНИТРОЗИЛЬНОГО КОМПЛЕКСА ЖЕЛЕЗА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Крапивин В.Б.¹, Лужков В.Б.^{1,2}, Санина Н.А.^{1,2}

¹ Институт проблем химической физики РАН

² МГУ имени М.В. Ломоносова

Динитрозильные комплексы железа (ДНКЖ) являются устойчивыми переносчиками монооксида азота (NO) в тканях живых организмов. NO служит сигнальной молекулой, участвующей в передаче нервных импульсов, регуляции сердечно-сосудистой функции, иммунной защите и апоптозе. Его повышенное содержание может быть вызвано различными физиологическими нарушениями, такими как заболевания нервной системы, ишемия, воспалительные процессы. В то же время препараты на основе монооксида азота, находят применение для лечения данных групп заболеваний. В естественных условиях в образовании ДНКЖ принимают участие биомолекулы, содержащие свободную SH-группу, такие как альбумин, глутатион и цистеин [1]. Формирование таких комплексов приводит к стабилизации монооксида азота и защите клеток от его разрушительного действия. В связи с этим дизайн новых синтетических ДНКЖ является перспективным направлением создания лекарственных препаратов, обладающих NO-донорной активностью. На сегодняшний день синтезирован и исследован ряд комплексов железа(I) с лигандами на основе тиомочевины и ее производных [2]. С целью определить общие закономерности химических превращений ДНКЖ с тиокарбонильными лигандами в настоящей работе проведены квантово-химические расчеты комплекса $[\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{SCH}_2)_2]^+$ (**1**) и продуктов его гидролиза в бескислородном водном растворе.

Квантово-химические расчеты исходного комплекса, продуктов гидролиза и переходных состояний проводились в теории функционала плотности с использованием функционала TPSSH в базе def2-TZVP. Оптимизация геометрии и расчет гармонических частот выполнялись в водной среде с использованием континуумной модели растворителя SMD. Были вычислены полные внутренние энергии с учетом нулевых колебаний (E_0), а также свободные энергии (G_{298}) при температуре 298,15 К и стандартной концентрации 1 М. Расчеты выполнялись в программном пакете Gaussian 09.

Конформационный анализ комплекса **1** в водном растворе выявил 4 возможных конформации, определяемых вращением серасодержащих лигандов вокруг связи Fe-S. Конформеры оказались близкими по энергии в пределах 3 кДж/моль, поэтому за точку отсчета была принята наиболее симметричная конформация (рис. 1, *a*), которая отвечает единственному потенциальному минимуму в газовой фазе.

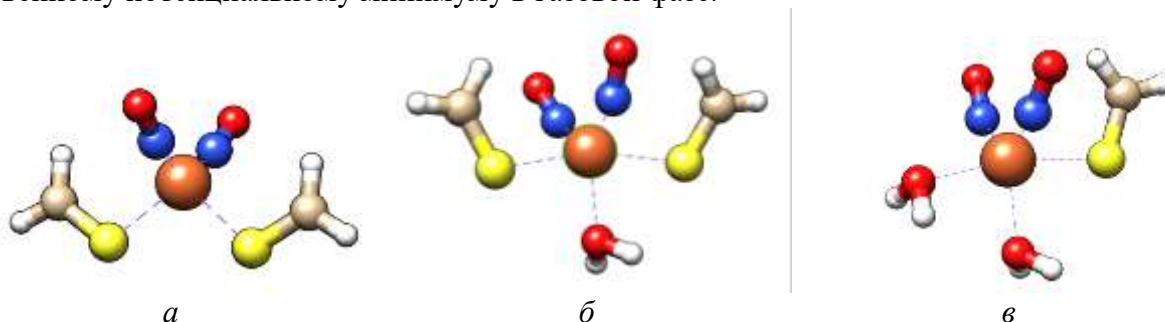


Рис.1. Структура исходного комплекса **1** (*a*) и пентакоординационных интермедиатов **2** (*б*) и **4** (*в*)

Наиболее вероятными процессами в водном растворе будет присоединение молекулы воды и отщепление серасодержащего лиганда. Расчеты показывают, что энергия отщепления

NO при сохранении связи Fe-S составляет 25 кДж/моль. Присоединение молекулы воды к комплексу **1** происходит с образованием устойчивого пятикоординационного интермедиата **2** (рис. 1, б). Дальнейшее отщепление SCH₂ протекает с низким барьером с образованием продукта первой степени гидролиза **3**. Аналогично происходит отщепление второго серосодержащего лиганда. Поскольку комплекс **3** имеет геометрию тригональной пирамиды с лигандом SCH₂ в вершине и атомом железа, лежащим в плоскости основания, наиболее вероятным является спонтанное образование интермедиата **4** (рис. 1, в). Затем образуется конечный продукт гидролиза **5** (рис. 2).

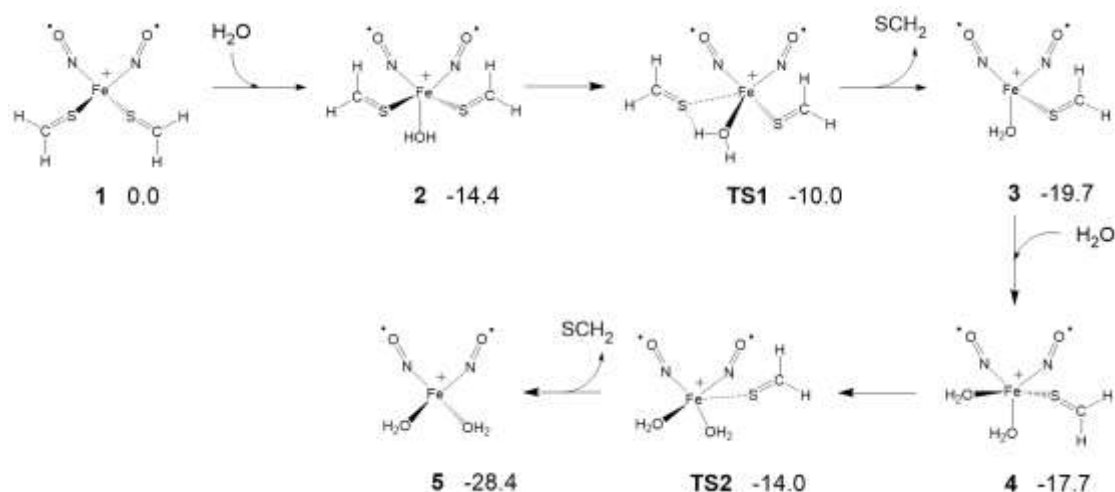


Рис. 2. Схема ассоциативного механизма гидролиза комплекса **1**. Представлены относительные внутренние энергии E₀, кДж/моль

Отрыв тиоформальдегидных лигандов протекает через переходные состояния **TS1** и **TS2**, барьеры диссоциации связи Fe-S составляют 1-4 кДж/моль. Относительные свободные энергии продуктов гидролиза **3** и **5** составляют -25,2 и -37,6 кДж/моль соответственно.

Был рассмотрен также диссоциативный механизм реакции гидролиза, когда сначала происходит отщепление SCH₂, а затем освободившееся место в координационной сфере занимает молекула воды. По данным расчетов образование трехкоординационных промежуточных комплексов менее выгодно, чем образование соединений **2** и **4**. Димеризация с образованием биядерного тетранитрозильного комплекса оказывается энергетически невыгодным, что связано с отталкиванием между положительно заряженными атомами железа и отсутствием отрицательного заряда на лигандах.

Таким образом, квантово-химическими методами исследованы возможные превращения тиоформальдегидного динитрозильного комплекса железа в водном растворе. Наиболее вероятным процессом будет ступенчатое отщепление тиоформальдегида с образованием пятикоординационных интермедиатов. Найдены геометрии и относительные энергии переходных состояний. Барьеры диссоциации Fe-S связи составляют 1-4 кДж/моль.

Работа выполнена в рамках гос. задания, по тем.карте № АААА-А19-119071890015-6 с использованием ресурсов Вычислительного центра ИПХФ РАН.

1. Vanin A.F., Serezhenkov V.A., Mikoyan V.D., Genkin M.V. The 2.03 Signal as an indicator of dinitrosyl-iron complexes with thiol-containing ligands, // NITRIC OXIDE: Biology and Chemistry, 1998, № 2, P. 224–234.

2. Sanina N.A., Aldoshin S.M., Shmatko N.Yu., Korchagin D.V., Shilov G.V., Ovanesyan N.S., Kulikov A.V. Mesomeric tautomerism of ligand is a novel pathway for synthesis of cationic dinitrosyl iron complexes: X-ray structure and properties of nitrosyl complex with thiourea // Inorg. Chem. Comm., 2014, V. 49, P. 44–47.

QUANTUM CHEMICAL DESCRIPTORS OF THE INHIBITION PROCESS OF α -CARBONIC ANHYDRASE BY SULFONAMIDES

¹ Krylov E. N., ² Virzum L. V.

¹ Ivanovo State University

² Ivanovo State Academy of Agricultural n.a. D.K. Belyaev

The sulfonamide group of sulfonyl amides (RSO₂NH₂) is a key structural fragment of these compounds that provides inhibition of the isomers of α -carbonic anhydrases (CA). The sulfonyl amides in the anionic form bind the zinc cation in the active center of CA to the sulfamide nitrogen atom with high binding constants K_i ($\log K_i = 4 \div 9$), which disrupts the coordination of Zn^{+2} with H₂O, which is necessary for the binding of CO₂ according to the scheme



The description of the interaction of inhibitors with the enzyme (the degree of inhibition) is of interest both theoretically and practically [1].

One of the areas developed within the framework of the conceptual DFT is the theoretical justification and verification of the possibility of practical application of molecular parameters – descriptors - to describe the reactivity and mechanisms of reactions [2, 3]. Such descriptors include the rigidity of molecules, charges at reaction centers, various energy parameters (orbital energies), etc. The atomic electrostatic potential Vesp (AEP) also belongs to such descriptors [4, 5].

A number of descriptors were used [6] to establish their correlation with the inhibition constants (K_i) of the α -carbonic anhydrase in the form of mathematical models based on QSAR-QSPR technologies. These models are multiparametric linear equations in which the heat of formation, molecular weight, electron density, quantum rigidity, a number of energies, and topology parameters in different combinations of descriptors were used as descriptors with multiple correlation coefficients from 0.816 to 0.848.

In the presented work, a quantum chemical calculation at the level of the DFT theory M06/6-311++G**, taking into account the influence of the solvent in the framework of the SMD method, revealed that a number of descriptors, such as the atomic electrostatic potential on the sulfamide nitrogen atom [Vesp(N)] (1), the Hirschfeld charge on this atom [Q(N)] (2), the quantum chemical rigidity of the inhibitor molecule (η) [2] (3) and its the effective volume (V_{eff}) (4) associated with the effective surface appears to be adequate and, most likely, determining descriptors of the interaction of sulfonamides with various isomers of hCA II α -carbonic anhydrase. At the same time, one-parameter mathematical models of high statistical quality are obtained, linking the specified descriptors and $\log K_i$ values. These parameters are determined in accordance with [2, 4].

$$\mu = 0.5 * 27.2116 * [E(LUMO) + E(HOMO)], \text{ eV}$$

$$\eta = 0.5 * 27.2116 * [E(LUMO) - E(HOMO)], \text{ eV}$$

$$\omega = 0.5 * \mu^2 / \eta, \text{ eV}$$

$$\omega(\text{lok}) = FF(N) * \omega, \text{ eV}$$

$$\log K_i = (-717.84 \pm 82.69) - (38.82 \pm 4.51) * \text{Vesp}(N), R = -0.902, SD = 0.277, N = 19, P < 0.00 \quad (1)$$

$$\log K_i = (-6.26 \pm 0.14) - (13.13 \pm 1.041) * Q(N), R = -0.985, SD = 0.080, N = 7, P < 0.0001 \quad (2)$$

$$\log K_i = (-6.480 \pm 0.214) + (18.080 \pm 1.922) * \eta, R = 0.973, SD = 0.106, P = 0.000229. \quad (3)$$

$$\log K = (6.12 \pm 0.21) + (0.007 \pm 0.001) * V_{eff}, R = 0.982, SD = 0.153, N = 6, P = 0.00051 \quad (4)$$

This is indicated by the values of the correlation coefficients in the one-parameter ratios given below, which in all cases exceed the literary values of the correlation coefficients of the multi-parameter ratios [6].

Table 1

Quantum chemical parameters of sulfonyl amides 4-XPhSO₂NH₂

X	E(HOMO)	E(LUMO)	Q(N)	Vesp(N)	Q(N) ⁺
H	-0.28594	-0.04632	-0.1851	-18.354624	-0.1608
4-Me	-0.27647	-0.04326	-0.1866	-18.358902	-0.1430
4-Et	-0.27758	-0.04372	-0.1879	-18.359235	-0.1438
4-Pr	-0.27663	-0.04327	-0.1864	-18.358857	-0.1426
4-Bu	-0.27574	-0.04301	-0.1867	-18.359174	-0.1435
4-C ₅ H ₁₁	-0.29230	-0.07343	-0.1828	-18.345252	-0.1474

Table 2

Quantum chemical parameters of sulfonyl amides 4-XPhSO₂NH₂ and their inhibition activity

X	FF(N)	μ	η	ω	ω(lok)	logK [6]
H	0.0243	-4.521	3.260	3.134	0.0762	6.69
4-Me	0.0436	-4.350	3.173	2.982	0.1300	7.09
4-Et	0.0441	-4.372	3.182	3.003	0.1324	7.53
4-Pr	0.0438	-4.352	3.175	2.983	0.1307	7.77
4-Bu	0.0432	-4.337	3.166	2.970	0.1283	8.30
4-C ₅ H ₁₁	0.0354	-4.976	2.978	4.158	0.1472	8.86

Note. Here and further on, E(HOMO), E(LUMO) - Hartree = 27.2116 eV, Vesp - a. u., 1 a. u. Vesp = 3.0277 · 10⁻⁹ kJ/m [3], μ, η, ω ω(lok) – eV, FF, Q – in electron charge units, logK – the logarithm of the sulfamide - carbonic anhydrase binding constant (also known as the inhibition constant).

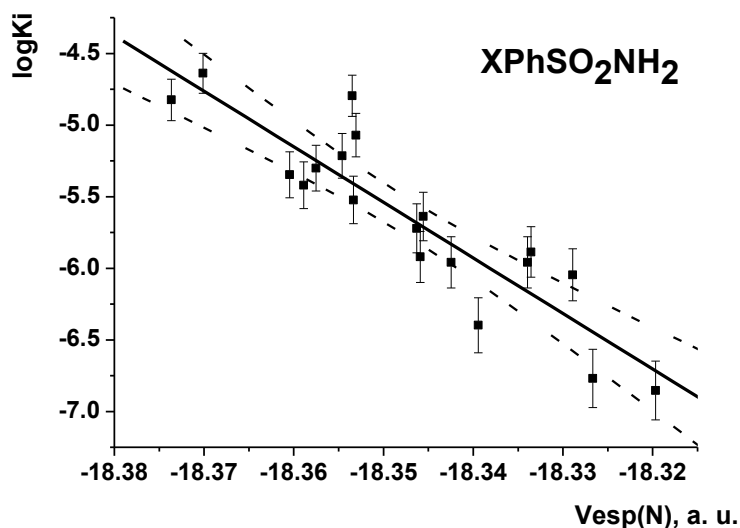


Fig. 1. Inhibition of α-carbonic anhydrase by sulfonamides as a function of the electrostatic potential on the sulfonamide nitrogen atom (relationship 1). X is a substituent in the aromatic ring.

This dependence of the efficiency of carbonic anhydrase inhibition on the value of the electrostatic potential on the nitrogen atom in the sulfonamide anion (Fig. 2, relationship 5) is also natural, since the more negative the Vesp, the stronger the binding of the inhibitor to the zinc cation and the stronger the inhibition (the higher the binding constant). This is indirectly consistent with the anionic nature of the inhibition [1, 7].

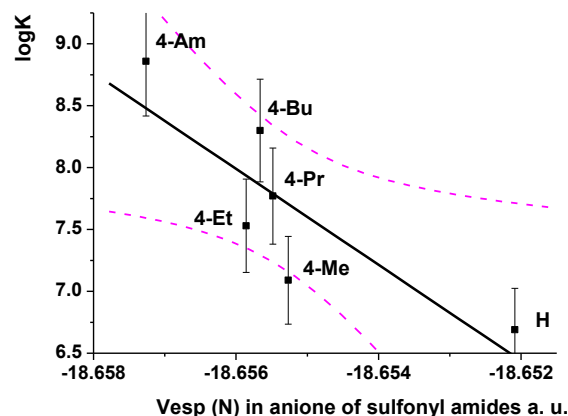


Fig. 2. Inhibition of α -carbonic anhydrase as a function of the electrostatic potential on the sulfamide nitrogen atom in the anionic form of sulfamide

$$\log K(\text{Fig. 2}) = (-7223.306 \pm 2349.532) - (-387.612 \pm 125.944) \cdot \text{Vesp}(\text{N}), R = -0.839, SD = 0.482, N = 6, P = 0.037017. \quad (5)$$

However, the set of sulfonamides presented in Table 1 (Fig. 3) is clearly an example of structures whose interaction with the catalytic center of carbonic anhydrase is determined not only, and apparently not so much by their acidic properties, but by the degree of hydrophobic interaction of alkyl substituents with the amino acid environment, which in this case for alkyl benzene sulfonamide can exceed the contribution of the acid-base interaction of the zinc cation and the sulfonamide anion [7].

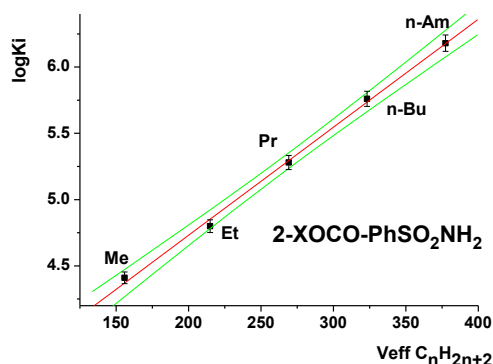


Fig. 3. Inhibition of α -carbonic anhydrase as a function of the effective volume of the alkyl group X (V_{eff}) in $2\text{-XOCO-PhSO}_2\text{NH}_2$.

$$\log K(\text{Fig. 3}) = (3.10 \pm 0.07) + (0.0082 \pm 0.0002) \cdot V_{\text{eff}}, R = 0.999, SD = 0.0411, N = 5, P < 0.0001. \quad (6)$$

The rigidity of the inhibitor molecules is a descriptor (3) of CA inhibition due to the need to achieve the maximum difference [8] between the electronic chemical potentials (μ) of the inhibitor (nucleophile, Nu) and the zinc cation (electrophile, E) and the minimum possible rigidity (n) of these structures (5) in order to achieve (7) the maximum charge transfer (N) [9] from the inhibitor to the zinc cation

$$N = [\mu(\text{Nu}) - \mu(\text{E})] / [\eta(\text{Nu}) + \eta(\text{E})], \quad (7)$$

A linear relationship between the electrostatic potential on the nitrogen sulfamide atom and the pKa of sulfonamides was established in [10], and a similar relationship between pKa and logK was established in [11]. The spread of the calculated values from the linear correlation dependences

is caused by the superimposition of the interaction of the skeleton of the inhibitor molecule (scaffold) with the amino acid environment of the active center of the enzyme on the main interaction of ArSO_2NH_2 and Zn^{+2} .

Thus, the one-parameter relationships found between the carbonic anhydrase binding constant and the electrostatic potential on the sulfamide nitrogen atom, the Hirschfeld charge on this atom, the effective volume of alkyl substituents, the number of carbon atoms in the substituent, the available surface of the substituent, the stiffness of the inhibitor molecules, and the relative nucleophilicity of aryl sulfonyl amides in Zn^{+2} are quite capable of predicting the result of α -carbonic anhydrase inhibition by sulfamides different classes and indicate the relationship between different types of interactions in the inhibition of carbonic anhydrase is carried out both by the coordination of the unshared pair of electrons of the sulfamide nitrogen atom and the zinc cation in the enzymatic node of the carbonic anhydrase, and by hydrophobic interactions.

A similar approach was successfully used in the analysis of the processes of aminolysis of phenyl- and thiophenylacetates and acetanilides [12] and the diagnosis of the mechanism of aromatic hydrodechlorination [13].

1. Supuran C. T. How many carbonic anhydrase inhibition mechanisms exist ? // *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.* 2016. Vol. 31. N 3. P. 345 – 360.

2. Theoretical aspects of chemical reactivity / Toro-Labbe A., Ed. Oxford: Elsevier. 2007. 322 p.

3. Todeschini R. Consonni V. Molecular descriptors for chemoinformatics. Vol. 41. / Mannhold R., Kubinyi H., Timmerman H., Eds. 2nd, Revised and Enlarged Edition. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2009. 1257 p.

4. Politzer P., Murray J. S. Molecular electrostatic potentials. Some observations. / In: Concepts and methods in modern theoretical chemistry / Ghosh S. K., Chattaraj P. K., Eds. N.-Y.: CRC Press. 2013. P. 181 – 199. (450 p.).

5. Politzer P., Murray J. S. The fundamental nature and role of electrostatic potential in atoms and molecules // *Theor. Chem. Acc.* 2002. Vol. 108. N 3. P. 134 – 142.

6. Srivastava P., Srivastava Sh., Soni A. K., Singh R. K. Quantitative structure-activity relationship study of benzene sulfonamides as inhibitor of carbonic anhydrase based on quantum chemical descriptor // *J. Comp. Meth. Mol. Des.* 2012. Vol. 2. N 3. P. 99 – 106.

7. Supuran C. T. Carbonic anhydrases: novel therapeutic applications for inhibitors and activators // *Nat. Rev. Drug. Discov.* Nature Publishing Group. 2008. Vol. 7. N 2. P. 168–181.

8. A matter of density. Exploring the electron density concept in the chemistry, biological and materials sciences / Sukumar N., Ed. Hoboken: Wiley J. and Sons Inc. 2013. 318 p.

9. Jaramillo P., Perez P., Tiznado W., Contreras R., Fuentealba P. Definition of a Nucleophilicity Scale // *J. Phys. Chem. A.* 2006. Vol. 110. Iss. 26. P. 8181–8187. DOI 10.1021/jp057351q

10. Krylov E.N., Virzum L.V. Acidity of arylsulfonamides as function of quantum chemical parameters of sulfonamide nitrogen. // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* 2019. Vol. 68. No. 3. P. 527 — 531.

11. Maren T. H., Conroy C. W. A New Class of Carbonic Anhydrase Inhibitor // *J. Biol. Chem.* 1993. Vol. 268. N. 35. P. 26233 – 26239.

12. Крылов Е. Н., Вирзум Л. В., Шаповалова Т. А., Груздев М. С. Атомный электростатический потенциал реакционного центра и уходящей группы как дескриптор процессов аминолита фенил- и тиофенилацетатов и гидролиза ацетанилидов. // *Бутлеровские сообщения.* 2018. Т. 55. N 9. С. 128 - 137.

13. Груздев М.С., Вирзум Л.В., Крылов Е.Н. Реакция ароматического гидродехлорирования: квантово-химическая диагностика механизма. // *Бутлеровские сообщения.* 2015. Т. 41. Вып. 2. С. 115 – 120.

ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ 5,10,15,20-ТЕТРА(ФЕНИЛ/ПЕРФТОРФЕНИЛ)-ПОРФИРИНАТОВ ПЛАТИНЫ(II)

Курочкин И.Ю.^a, Ольшевская В.А.^b, Зайцев А.В.^b, Гиричев Г.В.^a

^aИвановский государственный химико-технологический университет

^bИнститут элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

Включение иона металла в координационную сферу тетрапиррольного макрогетероцикла обычно приводит к значительной стабильности металлокомплексов, предопределяя их реакционную способность и обеспечивает специфические физико-химические свойства. Этот факт определяет применимость порфириновых соединений в качестве высокоэффективных катализаторов, сенсоров, преобразователей световой энергии в электрическую, а также во многих других областях науки и техники. Таким образом комплексы металлопорфиринов являются актуальными объектами исследования, в том числе с точки зрения определения геометрической структуры.

Данная работа посвящена экспериментальному определению геометрических параметров двух изолированных порфиринов платины (II), отличающихся типом замещения у мезоатома углерода макроцикла: 5,10,15,20-тетра(фенил)порфирин (PtTPP) и 5,10,15,20-тетра(перфторфенил)порфирин (PtF₅TPP), соответственно.

Основным методом исследования в данной работе является синхронная электронография/масс-спектрометрия (ЭГ/МС). Структурный анализ выполнен с помощью программы UNEX[1]. Квантово-химические (КХ) методы использовались для изучения конформационного многообразия, оптимизации стартовых геометрий и силовых полей: функционалы DFT B3LYP и B97D. Базисный набор cc-pVTZ использовался для атомов C, N, H, F; SDD и aug-cc-pVTZ-PP для Pt.

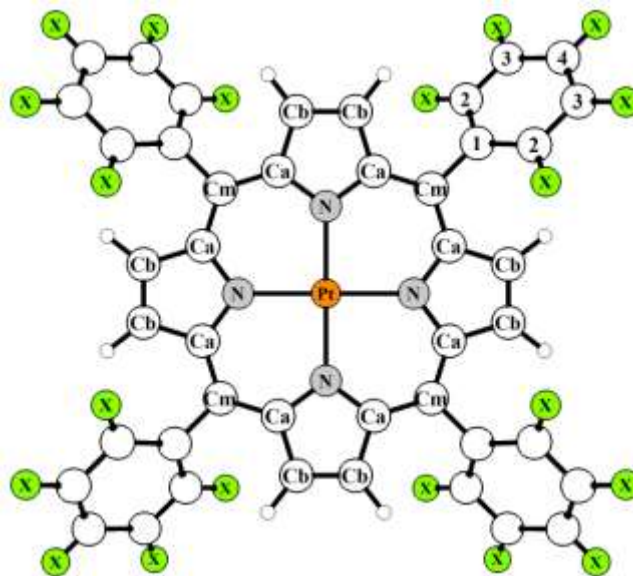


Рис.1. Модель PtTPP (X:H) и PtF₅TPP(X:F) с обозначениями атомов

Наличие заместителей C₆H₅- и C₆F₅- в мезо-положении, которые могут отклоняться от перпендикулярного положения относительно плоскости порфиринового макроцикла, приводит к возможности реализации пяти конформаций, структуры которых схематично показаны на рис. 2. Величины относительных энергий конформаций по данным КХ расчетов приведены в табл. 1.

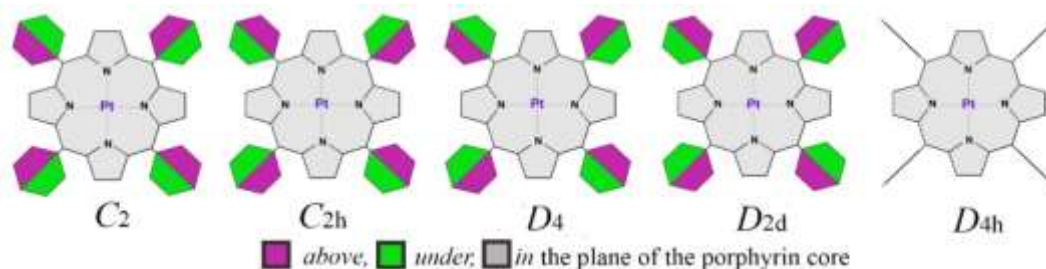


Рис. 2. Рассмотренные конформации PtTPP и PtTF₅PP

Согласно результатам КХ расчетов, возможно существование четырех конформеров PtTPP. В случае PtTF₅PP аналогичные конформеры становятся различимы лишь при использовании функционала с дисперсионными поправками Гримма - B97D. Таким образом, наиболее энергетически выгодным конформером является *D*_{2d}-структура для PtTPP и *D*_{2d} – в B97D расчетах для PtTF₅PP.

Таблица 1.

Величины относительных энергий (кДж/моль) конформаций PtTPP и PtTF₅PP по данным КХ. $\theta(C_{Ph2}-C_{Ph1}-C_m-C_a)$ – двугранный угол поворота C₆H₅- и C₆F₅- заместителей относительно плоскости макроцикла (во всех случаях указан меньший угол из смежных); SP# - седловая точка (# - ее порядок); to ... - повышение симметрии в ходе оптимизации; min – глобальный минимум на поверхности потенциальной энергии (ППЭ).

Уровень КХ	Конформация				
PtTPP	<i>C</i> ₂	<i>C</i> _{2h}	<i>D</i> ₄	<i>D</i> _{2d}	<i>D</i> _{4h}
B3LYP/cc-pVTZ (C,N,H),SDD(Pt)	to <i>D</i> _{2d}		SP1 ¹	min	SP4
ΔE	0.1	0.1	0.2	0.0	0.2
$\theta(C_{Ph2}-C_{Ph1}-C_m-C_a)$	79.7	82.5	84.5	80.0	90.0
B3LYP/cc-pVTZ (C,N,H),aug-cc-pVTZ-PP(Pt)	to <i>D</i> _{2d}			min	SP4
ΔE	0.1	0.1	0.2	0.0	0.2
$\theta(C_{Ph2}-C_{Ph1}-C_m-C_a)$	79.7	82.6	84.4	80.1	90.0
B97D/cc-pVTZ(C,N,H),aug-cc-pVTZ-PP(Pt)				min	SP4
ΔE	1.0	1.1	1.7	0.0	6.4
$\theta(C_{Ph2}-C_{Ph1}-C_m-C_a)$	67.3	67.7	68.8	68.8	90.0
PtTF₅PP	<i>C</i> ₂	<i>C</i> _{2h}	<i>D</i> ₄	<i>D</i> _{2d}	<i>D</i> _{4h}
B3LYP/cc-pVTZ (C,N,H,F),SDD(Pt)	to <i>D</i> _{4h}	min			
ΔE	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
$\theta(C_{Ph2}-C_{Ph1}-C_m-C_a)$	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
B3LYP/cc-pVTZ (C,N,H,F),aug-cc-pVTZ-PP(Pt)	to <i>D</i> _{4h}	min			
ΔE	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
$\theta(C_{Ph2}-C_{Ph1}-C_m-C_a)$	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
B97D/cc-pVTZ(C,N,H,F),aug-cc-pVTZ-PP(Pt)				min	SP4
ΔE	0.2	0.2	0.3	0.0	1.9
$\theta(C_{Ph2}-C_{Ph1}-C_m-C_a)$	74.5	74.9	75.3	74.2	90.0

На основе результатов расчетов были созданы модели, параметры которых уточнялись в ходе электронографического структурного анализа. Как для PtTPP, так и PtTF₅PP выполнено по два варианта обработки экспериментальных данных: использовались гармонические силовые поля и стартовые геометрии как из B3LYP, так и B97D расчетов (две *D*_{2d} структуры для PtTPP, *D*_{4h} и *D*_{2d} для PtTF₅PP соответственно). Наборы стартовых амплитуд колебаний и поправок к межъядерным расстояниям рассчитаны с помощью программы VibModule [2]. Результаты обработки ГЭ данных приведены в табл. 2.

Таблица 2.

Основные геометрические параметры PtTPP и PtTF₅PP по данным ГЭ и КХ
(расстояния в Å, углы град.)

	GED r _{h1}				B3LYP r _e		B97D r _e	
	PtTPP B3LYP (D _{2d})	PtTPP B97D (D _{2d})	PtTF ₅ PP B3LYP (D _{4h})	PtTF ₅ PP B97D (D _{2d})	PtTPP (D _{2d})	PtTF ₅ PP (D _{4h})	PtTPP (D _{2d})	PtTF ₅ PP (D _{2d})
r(Pt-N)	2.024(4)	2.027(4)	2.021(4)	2.032(5)	2.027	2.026	2.032	2.030
r(C _a -N)	1.380(3)	1.383(3)	1.376(3)	1.378(3)	1.375	1.373	1.383	1.380
r(C _a -C _b)	1.446(3)	1.440(3)	1.446(3)	1.437(3)	1.439	1.439	1.440	1.440
r(C _b -C _b)	1.362(3)	1.359(3)	1.357(3)	1.354(3)	1.352	1.351	1.360	1.359
r(C _m -C _a)	1.398(3)	1.398(3)	1.394(3)	1.393(3)	1.393	1.391	1.399	1.395
r(C _m -C _{Ph1})	1.502(3)	1.491(3)	1.499(3)	1.489(3)	1.497	1.495	1.492	1.492
r(C _{Ph1} -C _{Ph2})	1.401(3)	1.403(3)	1.395(3)	1.397(3)	1.396	1.392	1.403	1.399
r(C _{Ph2} -C _{Ph3})	1.394(3)	1.396(3)	1.391(3)	1.395(3)	1.390	1.388	1.397	1.397
r(H-C _b)	1.085(5)	1.089(5)	1.076(3)	1.081(3)	1.075	1.076	1.080	1.081
r(C-C _{Ph}) _{ave}	1.396(3)	1.399(3)	1.392(3)	1.396(3)	1.392	1.389	1.399	1.398
r(C-F) _{ave}	-	-	1.336(3)	1.337(3)	-	1.334	-	1.340
a(Me-N-C _a)	127.2(2)	126.7(2)	127.4(2)	126.6(3)	126.6	126.6	126.7	126.8
a(C _a -N-C _a)	105.6(3)	106.4(3)	105.2(4)	106.7(6)	106.8	106.7	106.6	106.4
a(N-C _a -C _b)	110.4(3)	109.5(3)	110.8(1)	109.3(5)	109.3	109.4	109.4	109.6
a(C _a -C _m -C _a)	125.7(5)	124.5(1)	126.9(2)	124.7(1)	124.3	124.9	124.5	125.2
a(C ₁ -C ₂ -C ₃)	120.6(4)	120.5(3)	122.1(1)	121.6(2)	120.7	122	120.6	121.9
θ(C ₂ -C ₁ -C _m -C _a)	89(167)	68(3)	90(0)	79(5)	80.1	90	65.3	74.2
R _f , %	4.6	4.0	5.8	4.4				

Разные варианты КХ расчетов находятся в неплохом согласии результатами электронографического структурного анализа для PtTPP и PtTF₅PP. Различия для большей части дли связей не превышает ~0.005 Å. Тем, не менее, экспериментальные данные лучше согласуются с предсказаниями расчетов B97D. На этот факт также указывают меньшие величины факторов рассогласования при использовании стартовых моделей на основе B97D. Изменение модели для уточнения наиболее сильно сказывается на параметре θ(C_{Ph2}-C_{Ph1}-C_m-C_{a1}), что по-видимому является результатом наложения жестких ограничений при варьировании амплитуд для несвязанных термов C...C и C...F. Длина Pt-N по ГЭ: 2.027(4), 2.032(5) Å для PtTPP и PtTF₅PP соответственно, в сравнении с 2.027, 2.026 Å по B3LYP и 2.032, 2.030 Å по B97D. В то же время расчеты хорошо предсказывают значения валентных углов, разница меньше 2° во всех случаях. Замена атомов водорода на атомы фтора в фенильных фрагментах, присоединенных к мезоатомам углерода, не приводит к существенным изменениям в геометрической структуре порфиринового макроцикла.

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

1. Vishnevskiy Y V. 2019 UNEX version 1.6

2. Vishnevskiy Y V. and Zhabanov Y A 2015 New implementation of the first-order perturbation theory for calculation of interatomic vibrational amplitudes and corrections in gas electron diffraction *J. Phys. Conf. Ser.* **633** 012076

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ 1,2-ДИОКСОФЕНИЛЭТАНА

Курочкин И.Ю., Гиричев Г.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет

Настоящая работа посвящена экспериментальному определению геометрических параметров молекулы 1,2-дифеноксидэтана (ДФОЭ) методом газовой электронографии (ЭГ) с одновременным масс-спектральным (МС) мониторингом. Структура данного соединения представляет собой два фенильных фрагмента, соединенных длинной цепочкой атомов –O–CH₂–CH₂–O – с пятью двугранными углами, которые могут изменяться за счет внутреннего вращения (Рис. 1).

Анализ конформационного многообразия данного соединения проводился в недавно опубликованной работе [1]. Авторами найдено 14 конформеров. Электронографический структурный анализ в данной работе проведен на основе данных из [1] для наиболее стабильных по относительной энергии конфигураций. Ориентиром к выбору конкретных моделей для рассмотрения в данном случае была величина тепловой энергии в проводившемся ЭГ эксперименте ($T_{гэ}=341\text{К}$) $T_{гэ} \cdot R$ составляет 2.84 кДж/моль соответственно.

Таким образом, по выбранному критерию из [1] подходит всего две структуры. Однако, предварительно выполненные нами КХ расчеты для трех наиболее низких по энергии структур из [1] ДФОЭ с симметрией C_{2h} , C_2 и C_1 показали, что повышение уровня КХ расчетов заметно сказывается на величине энергии. В табл. 1 приведены величины относительных энергий рассматриваемых конформеров по данным наших расчетов и КХ из [1]. По этой причине рассматривался также третий конформер симметрии C_1 . На рис. 1 схематично приведены модели рассматриваемых структур ДФОЭ.

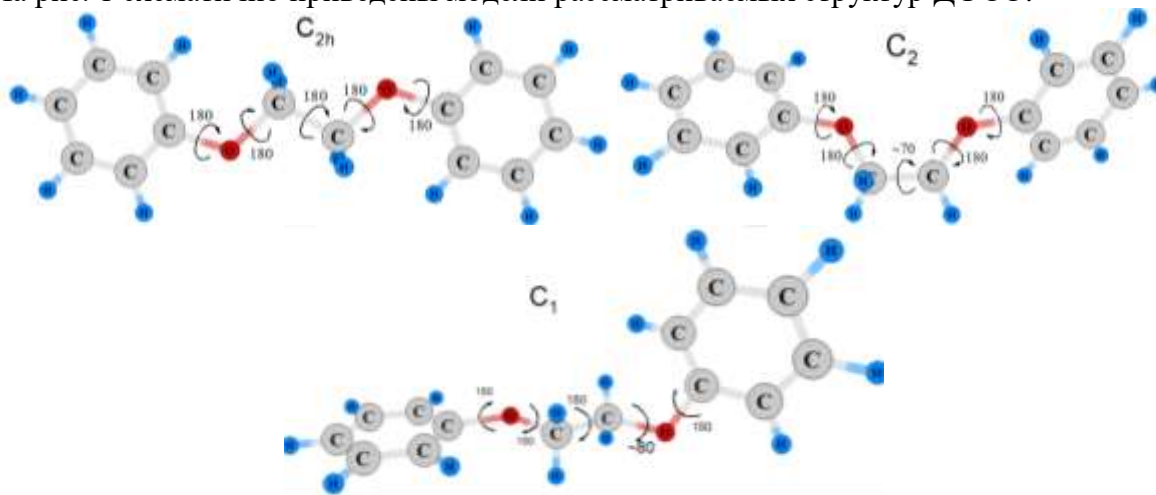


Рис. 1. Модели структур C_{2h} , C_2 и C_1 конформеров ДФОЭ, двугранные углы в градусах

Таблица 1.

Относительные энергии конформеров (кДж/моль) по данным квантово-химических расчетов

Конформер (симметрия):	C_{2h}	C_2	C_1
DFT PBE0-D3/def2TZVPP [наша работа]	0.000	0.01	3.66
DFT M05-2X/6-31+G(d) [1]	0.000	2.67	5.56

Расчеты геометрий и частот колебаний в данной работе проводились в приближениях PBE0-D3/def2TZVPP и B3LYP-D3/cc-pVTZ. Структурный анализ проведен с помощью

программы UNEX [2] на основе моделей созданных на основе PBE0-D3 расчетов. В масс-спектрах, зарегистрированных одновременно со съемками электронограмм присутствовал пик, соответствующий молекулярному иону [ДФОЭ]⁺ (M = 214 а.е.м.). Наборы колебательных амплитуд и поправок получены с помощью программы VibModule [3].

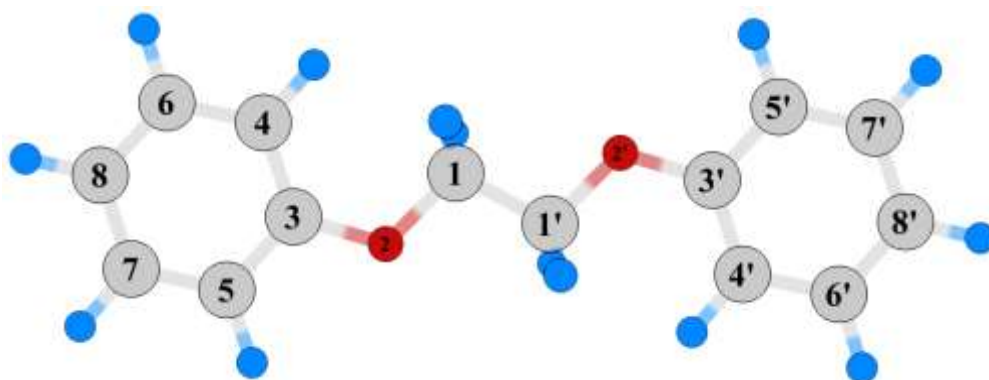


Рис.2 Нумерация атомов в ДФОЭ

Таблица 2.
Основные геометрические параметры ДФОЭ. Длины связей в Å, углы в °

Симметрия	PBE0-D3/def2TZVPP			B3LYP-D3/cc-pVTZ			ГЭ		
	C _{2h}	C ₂	C ₁	C _{2h}	C ₂	C ₁	C _{2h}	C ₂	C ₁
r(C1-C1')	1.510	1.502	1.516	1.515	1.508	1.521	1.501(8)	1.494(8)	1.504(7)
r(C1-O2)	1.406	1.407	1.406/ 1.408	1.418	1.419	1.414/ 1.415	1.417(6)	1.424(7)	1.416(7)/ 1.416(7)
r(O2-C3)	1.356	1.354	1.356/ 1.358	1.365	1.363	1.364/ 1.367	1.369(6)	1.351(6)	1.363(7)/ 1.369(7)
a(C1'C1O2)	106.4	108.3	111.1/ 106.5	106.2	108.0	110.5/ 106.6	106.0(8)	108.2(7)	110.8(2)/ 106.3(2)
a(C1O2C3)	118.3	118.4	119.3/ 118.3	118.9	119.0	121.1/ 119.5	119.0(8)	119.0(7)	119.5(2)/ 118.3(2)
a(C4C3O2)	115.9	115.8	124.2/ 115.4	115.9	124.6	124.2/ 115.4	115.3(7)	114.9(7)	124.4(2)/ 115.2(2)
R _f							7.4%	6.6%	5.7%

В структурном анализе ГЭ использовался метод регуляризации, реализованный в UNEX, который позволяет избежать жестких ограничений при варьировании связанных параметров.

В табл. 2 приведены величины основных геометрических параметров: длины связей и валентные углы ДФОЭ по данным КХ расчетов и электронографии. Хорошо заметно, что разные КХ приближения дают сильно отличающиеся геометрические параметры цепочки – O-CH₂-CH₂-O- и различие в предсказании длин связей > 0.005 Å. При этом лучшее согласие с ГЭ наблюдается в случае B3LYP-D3/cc-pVTZ.

Величины двугранных углов, отвечающих за вращение вокруг связей цепи $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ (двугранные углы, величина которых по КХ равна 180° - фиксировались) также варьировались при решении обратной задачи. Их уточненные значение существенно не отличаются от предсказываемых по КХ.

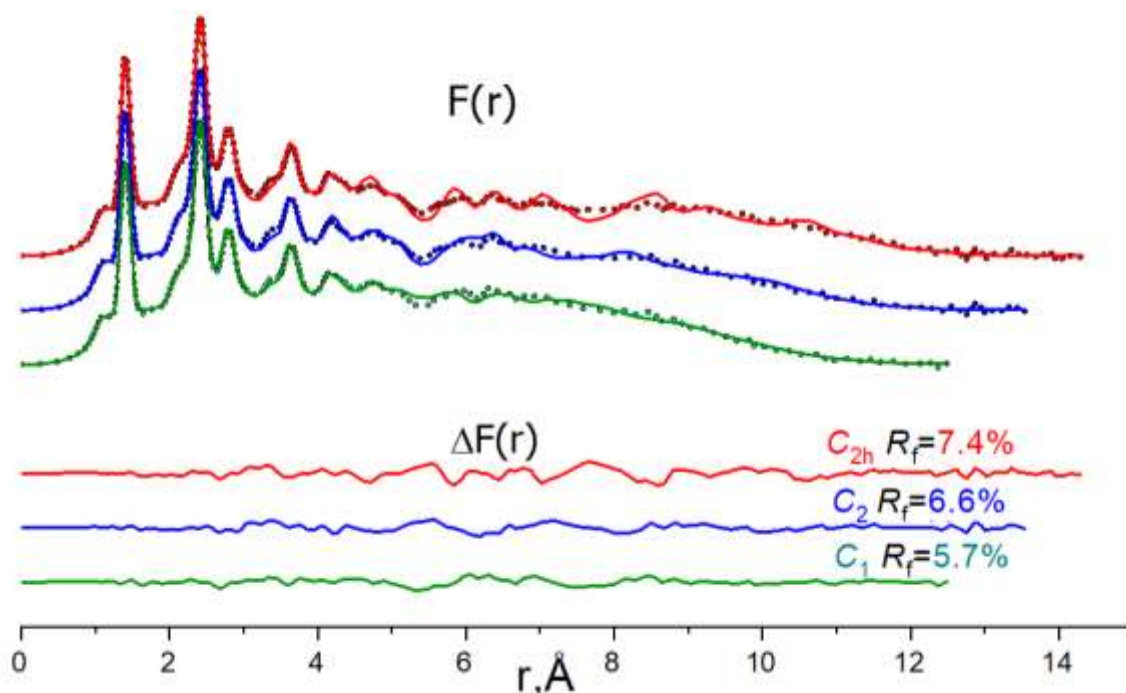


Рис. 3. Функции радиального распределения $F(r)$, точки – эксперимент, линия - модель, а также разностные функции $\Delta F(r)$

На рис. 3 приведены модельные и экспериментальные функции радиального распределения $F(r)$. Хорошо видно, что основные расхождения наблюдаются в области, отвечающей несвязанным параметрам молекулы, от $\sim 4.5 \text{\AA}$, что, по-видимому, является основной причиной достаточно высоких факторов рассогласования. При этом для области, характеризующей связанные параметры, наблюдается хорошее согласие вне зависимости от выбранной модели. Исходя из полученных данных можно сделать вывод, что в паре конфигурация симметрии C_{2h} , в которой все атомы молекулы находятся в одной плоскости, не является преобладающей несмотря на то, что это противоречит данным КХ.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№ 20-13-00359).

1. Buchanan E G, Sibert E L and Zwier T S 2013 Ground state conformational preferences and CH stretch-bend coupling in a model alkoxy chain: 1,2-diphenoxyethane \\\ J. Phys. Chem. A
2. Vishnevskiy Y V. 2019 UNEX version 1.6
3. Vishnevskiy Y V. and Zhabanov Y A 2015 New implementation of the first-order perturbation theory for calculation of interatomic vibrational amplitudes and corrections in gas electron diffraction \\\ Phys. Conf. Ser. 633 012076

КОНФОРМЕРЫ 3,4-ДИБУТОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ КАК ТЕРМИНАЛЬНЫЕ ФРАГМЕНТЫ ПОЛИКАТЕНАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Лапыкина Е.А., Гиричева Н.И., Сахарова Е.А., Смирнова А.И., Усольцева Н.В.

Ивановский государственный университет

Поликатенары относят к нетрадиционным малоизученным жидким кристаллам, которые в зависимости от особенностей структуры способны проявлять широкий спектр мезофаз и обладают полиморфизмом [1]. Молекулы поликатенарных мезогенов состоят из центрального жесткого удлинённого фрагмента, содержащего несколько ароматических (фенильные, бифенильные и др.) колец, соединённых различными мостиковыми группами, а на противоположных концах молекулы фенильные фрагменты имеют несколько гибких алифатических заместителей (Рис. 1). Тип мезофаз, формируемых подобными соединениями, главным образом зависит от количества и длины алифатических заместителей [2]. Считается, что именно удлинение этих заместителей является тем фактором, который приводит к фазовым переходам от смектической SmC к колончатым (Col_r , Col_h) мезофазам в случае тетракатенарных мезогенов [3].

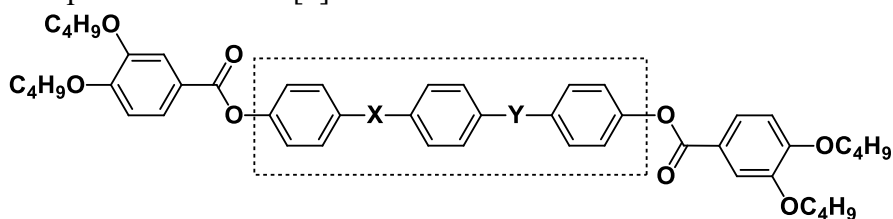


Рис. 1. Схематическое представление поликатенарной молекулы с терминальными фрагментами 3,4-дибутоксibenзойной кислоты (3,4-диБОБК)

Алкокси-замещенные производные бензойной кислоты являются часто используемыми терминальными фрагментами поликатенарных мезогенов. В данной работе рассмотрено строение конформеров 3,4-дибутоксibenзойной кислоты (3,4-диБОБК) (Рис. 2).

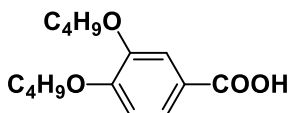


Рис. 2. Структурная формула 3,4-дибутоксibenзойной кислоты (3,4-диБОБК)

Дибутоксифенильный фрагмент этой кислоты $-Ph(OC_4H_9)_2$ может служить моделью диалкоксифенильных терминальных заместителей тетракатенарного соединения. Моделирование дисперсионных взаимодействий, возникающих между алкилоксизаместителями, находящимися в *орто*-положении относительно друг друга, дает возможность смоделировать взаимодействие соседних поликатенарных молекул.

Конформационный анализ молекулы 3,4-диБОБК выполнен квантово-химическим методом DFT/B97D/6-311G** [4, 5]. Для моделирования выбран функционал B97D, поскольку он позволяет учитывать дисперсионные взаимодействия между алкилоксизаместителями.

Молекула 3,4-диБОБК содержит 10 нежестких координат, связанных с возможностью внутреннего вращения вокруг связей C-O и C-C бутилоксизаместителей. Поэтому рассматриваемая молекула может иметь несколько конформеров, отличающихся не только геометрическим строением углеродного остова заместителей, но и взаимной ориентацией двух заместителей. В данной работе мы рассматриваем конформеры с одинаковой *транс*-

конформацией углеродного остова. Для этих конформеров выполнена полная оптимизация геометрических параметров (Рис. 3) и рассчитаны частоты колебаний. Расчеты показали, что конформеры отличаются взаимным расположением алкилоксизаместителей и величинами кратчайших расстояний между ними, а также значениями торсионных углов $\varphi(C_{Ph}OC_{1R}C_{2R})$ и $\varphi(OC_{1R}C_{2R}C_{3R})$. Разница в относительных энергиях конформеров не превышает 3.2 ккал/моль (Табл. 1).

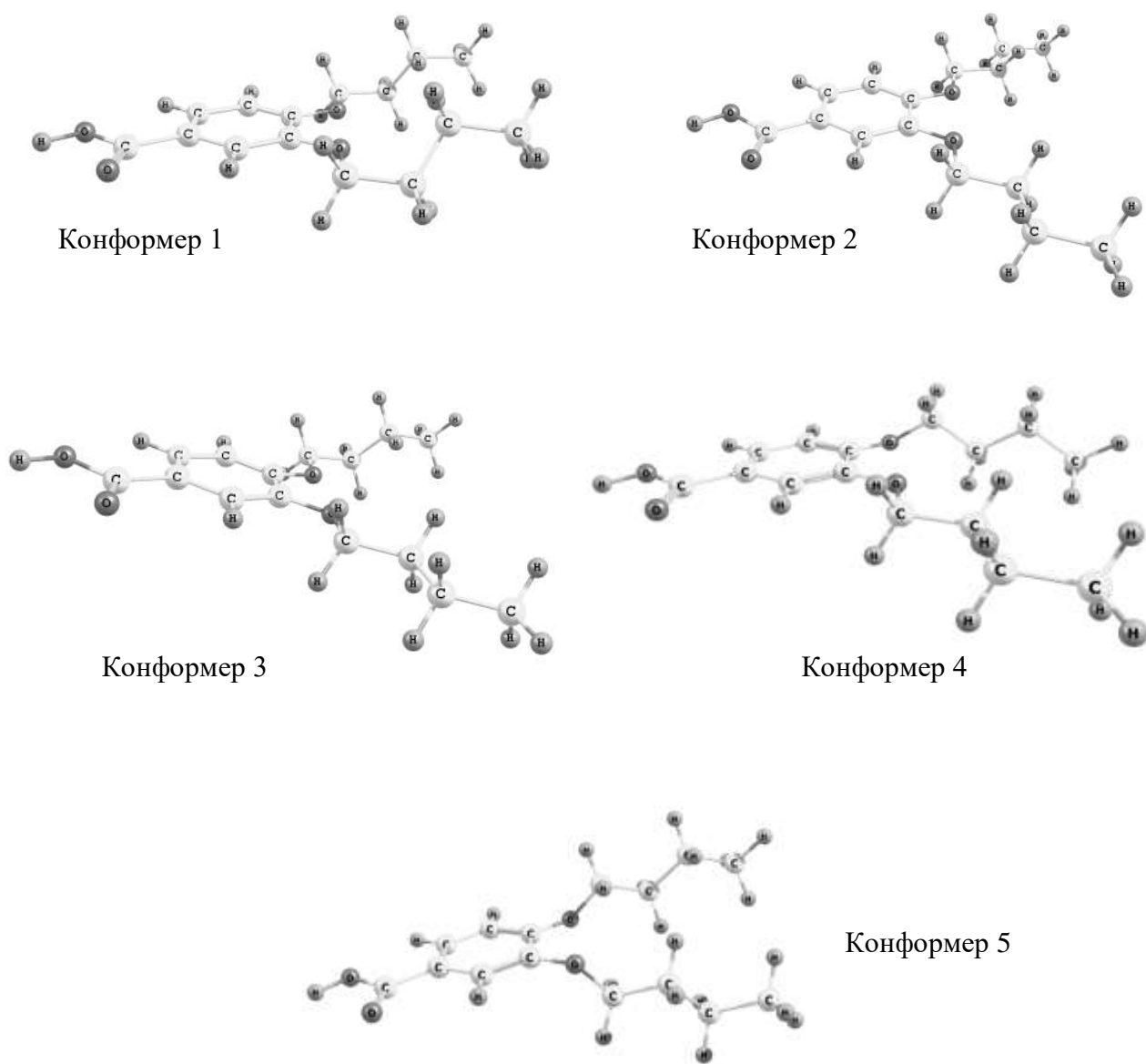


Рис. 3. Геометрическое строение конформеров 3,4-диБОБК

Наиболее энергетически выгодным является конформер со значениями торсионного угла $\varphi(C_{Ph}OC_{1R}C_{2R})$, равного 64° (Рис. 3, конф.1), а наименее выгодной является структура конформера, в котором заместители $-OR$ (*meta*-OR и *para*-OR относительно карбоксильной группы) располагаются выше и ниже плоскости фенильного фрагмента (Рис. 3, конф.5). Конформеры имеют близкие величины дипольных моментов, но за счет разной взаимной ориентации заместителей направление дипольных моментов в конформерах различно.

Геометрические и энергетические характеристики конформеров 3,4-диБОБК

	ΔE , ккал/моль	$\varphi(C_{Ph}OC_{1R}C_{2R})$		$\varphi(OC_{1R}C_{2R}C_{3R})$		μ, D
		<i>meta</i> -OR	<i>para</i> -OR	<i>meta</i> -OR	<i>para</i> -OR	
Конф. 1	0	176.8	-176.1	-63.5	63.7	2.74
Конф. 2	0.71	177.2	-178.7	-63.0	-180.0	2.57
Конф. 3	1.51	180.0	-180.0	180.0	-180.0	2.85
Конф. 4	2.30	116.4	179.6	-175.2	179.1	2.49
Конф. 5	3.21	155.0	159.0	-178.4	-176.8	3.09

Для подтверждения адекватности используемого метода расчетов выполнено сравнение геометрического строения оптимизированных структур конформеров молекулы 3,4-диАОБК с имеющимися РСА данными из КБД (Кембриджская база кристаллографических данных [6]). Анализ показал, что для 3,4-диалкилоксибензойных кислот из конформеров свободных молекул (Рис. 3) в кристаллах реализуются структуры, сохраняющие мотивы конформера 1 и конформера 3. При этом в кристаллах сохраняется *транс*-конфигурация углеродного остова заместителей, несмотря на их разную длину (Рис. 4).

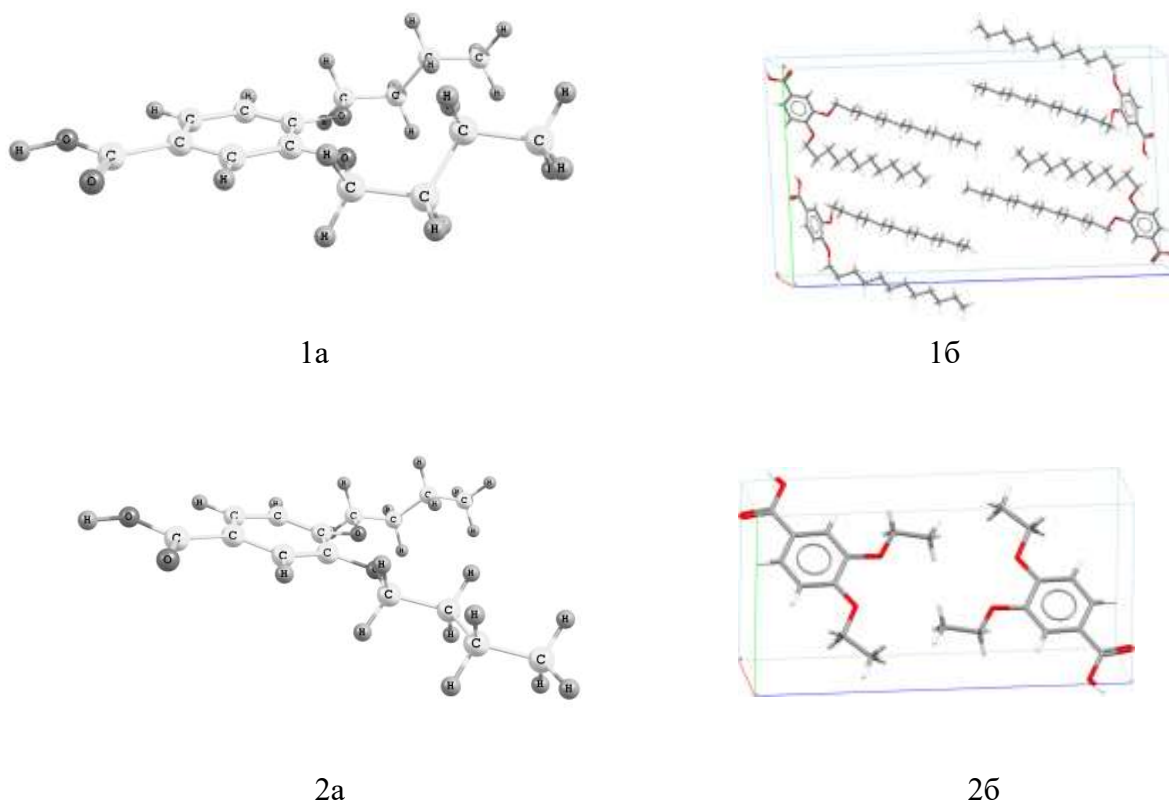


Рис. 4. Строение конформеров 1 (1а) и 3 (2а) молекулы 3,4 – диАОБК (B97D/6-311G**); изображение кристаллических структур (1б, [7]) и (2б, [8])

Из рисунка 4 видно, что рассчитанная геометрия конформеров правильно передает взаимное расположение алкилоксизаместителей и их взаимную ориентацию в кристаллических структурах. Рассчитанные геометрические параметры хорошо согласуются с экспериментальными данными (например, для конформера 1: $\varphi(C_{Ph}OC_{1R}C_{2R})_{РСА} = 178^\circ$ –

180° , $\varphi(\text{C}_{\text{Ph}}\text{OC}_{1\text{R}}\text{C}_{2\text{R}})_{\text{расч}} = 180^\circ$, $\varphi(\text{OC}_{1\text{R}}\text{C}_{2\text{R}}\text{C}_{3\text{R}})_{\text{PCA}} = 62^\circ$, $\varphi(\text{OC}_{1\text{R}}\text{C}_{2\text{R}}\text{C}_{3\text{R}})_{\text{расч}} = 64^\circ$, а для конформера 3 углеродный остов лежит в плоскости бензольного кольца).

Интересно отметить, что энергия граничных орбиталей ВЗМО и НСМО конформера 5 заметно отличается от энергии остальных конформеров (Рис. 5). Такое различие связано с ориентацией заместителей и выходом связей $\text{C}_{\text{Ph}}\text{-O}$ и $\text{O-C}_{1\text{R}}$ из плоскости фенильного фрагмента, что приводит к уменьшению протяженности π -системы в конформере 5 и увеличению разницы между энергиями граничных орбиталей (Рис. 5).

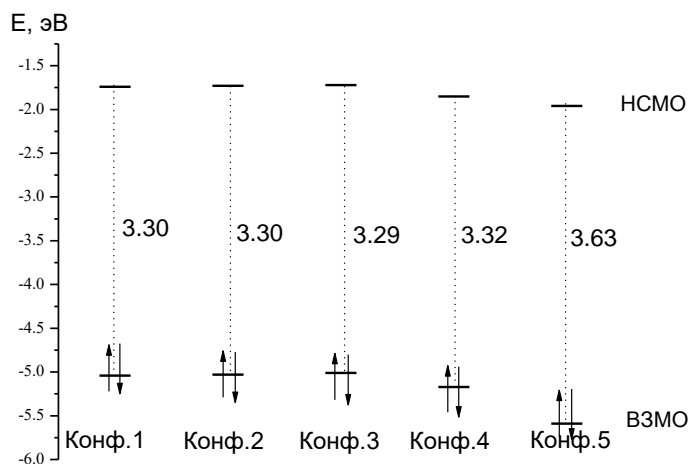


Рис. 5. Энергии граничных орбиталей пяти конформеров молекулы 3,4-диБОБК

Выполненный конформационный анализ молекулы 3,4-диБОБК может быть полезен для объяснения межмолекулярных взаимодействий молекул поликатенарных мезогенов в конденсированных фазах.

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки РФ для Ивановского гос. университета (Грант № FZZM-2020-0006)

1. Nguyen, H.-T., Destrade, C., and Malthête, J., Phasmids and Polycatenar Mesogens. Handbook of Liquid Crystals, Demus, D., Goodby, J.W., Gray, G.W., Spiess, H.W., and Vill, V., Eds., Weinheim: Wiley-VHC, 1998, vol. 2B, ch. XII, p. 865.

2. Smirnova A.I., Heinrich B., Donnio B., Bruce D.W. The influence of lateral fluorination and cyanation on the mesomorphism of polycatenar mesogens and the nature of the SmC phase therein // RSC Advances. 2015. Vol. 5, No 10. P. 75149–75159.

3. A.I. Smirnova, D. Fazio, E.F. Iglesias, C.G. Hall, D. Guillon, B. Donnio, D.W. Bruce Polycatenar Metallomesogens – from Layers to Columns and so to Cubic // Mol. Cryst. Liq. Cryst., 2003, V.396, P. 227-240.

4. Grimme S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. J Comp Chem. 2006;27(15):1787–1799. DOI: 10.1002/jcc.20495.

5. McLean AD, Chandler GS. Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, Z=11–18. J Chem Phys. 1980;72(10):5639–5648. DOI: 10.1063/1.438980.

6. Cambridge Crystallographic Date Centre (CCDC): <http://www.ccdc.com.ac.uk>.

7. N. Ramesh, N. K. Sarangi, A. Patnaik. Establishing the Ellipsoidal Geometry of a Benzoic Acid–Based Amphiphile via Dimer Switching: Insights from Intramolecular Rotation and Facial H–Bond Torsion // The Journal of Physical Chemistry. –2013. –V. 17, №. 117. – P. 5345–5354.

8. P. A. Raffoa, L. Rossia, P. Albores and others. Alkoxy–benzoic acids: Some lacking structures and rationalization of the molecular features governing their crystalline architectures // Journal of Molecular Structure. –2000. –V. 1070. – P. 86–93.

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ВОДОРОДОСВЯЗАННЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ 4,4'- *ТРАНС* - СТИЛЬБЕНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Лапыкина Е.А., , Мурадалиева И.Р., Федоров М.С.

Ивановский государственный университет

Одним из перспективных соединений для создания новых водородосвязанных супрамолекулярных мезогенов является 4,4'-стильбендикарбоновая кислота (4,4'-СДК), которая также находит применение в синтезе трехмерных металлоорганических каркасов, которые используются для зондирования, доставки лекарств, люминесценции и адсорбции газов, а также в устройствах хранения энергии, таких как суперконденсаторы и батареи.

Свободная молекула 4,4'-СДК по данным квантово-химических расчетов (DFT/B97D/6-311++G**, Gaussian 09) имеет 24 конформера. Так как бензольные кольца в молекуле 4,4'-СДК соединены мостиком $-\text{CH}=\text{CH}-$, найденные конформеры можно разделить на две группы (по 12 конформеров), обусловленные существованием геометрической изомерии. *Цис*-конформеры 4,4'-СДК энергетически менее выгодны и менее устойчивы из-за пространственных затруднений, чем соответствующие им *транс*-конформеры, а разница в энергии составляет 3.62 ккал/моль (рис.1).

Строение переходного состояния представляет собой структуру, когда плоскости фенильных фрагментов находятся в практически ортогональном положении относительно друг друга $\varphi(\text{CC}=\text{CC})=88^\circ$ и $\varphi(\text{HC}=\text{CH})=90^\circ$. Энергия активации реакции составляет 147 ккал/моль, что говорит о невозможности перехода из *транс*-конформера в *цис*-форму только за счет тепловой энергии, такой переход может быть возможен лишь за счет облучения. В дальнейшем будут рассмотрены только *транс*-конформеры кислоты.

Расчеты показали, что наиболее энергетически выгодными являются четыре *транс*-конформера 4,4'-СДК, которые обладают относительной энергией, отличающейся не более чем на 0.1 ккал/моль, и характеризуются «закрытой» структурой группы $-\text{COOH}$ (рис. 1а), восемь других конформеров имеют «открытый» тип карбоксильной группы и более высокую энергию (6-12 ккал/моль). Наиболее энергетически выгодный конформер 4,4'-*транс*-СДК представлен на рисунке 1а.

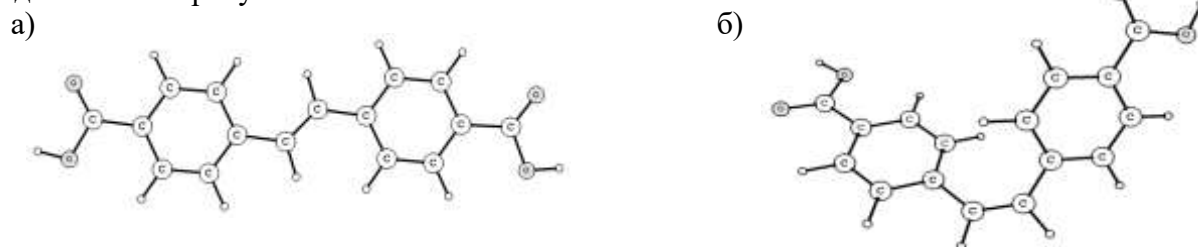


Рис. 1. Геометрическое строение а) 4,4'-*транс*-СДК б) 4,4'-*цис*-СДК

Для прогнозирования процесса самосборки в системах на основе 4,4'-СДК необходимо определить силы межмолекулярных взаимодействий в цепочечных ассоциатах 4,4'-СДК, реализующихся в кристаллической фазе. В Кембриджской базе кристаллографических данных [1] было найдено 17 различных структур сокристаллов 4,4' – СДК (рис.2).

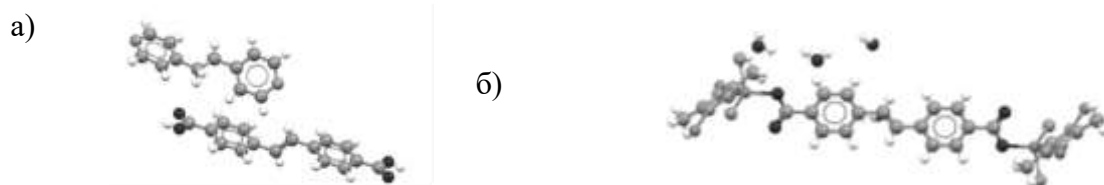


Рис.2. Структуры 4,4'-СДК с плоским (а[2]) и ортогональным (б[3]) положением связи $\text{C}=\text{C}$

В найденных сокристаллах реализуются два типа строения фрагмента стилибендикарбоновой кислоты, когда связь $-\text{CH}=\text{CH}-$ лежит в плоскости фенильных фрагментов $\varphi(\text{CCCC})=180^\circ$ (рис. 2а) и когда связь $-\text{CH}=\text{CH}-$ им ортогональна $\varphi(\text{CCCC})=80^\circ$ (рис. 2б). Карбоксильная группа во всех сокристаллах имеет «закрытое» строение [2-3]. Отметим, что в газовой фазе ортогональное расположение связи $-\text{CH}=\text{CH}-$ не реализуется.

На следующем этапе работы было проведено квантово-химическое моделирование ассоциатов на основе наиболее энергетически выгодного конформера 4,4'-*транс*-СДК (рис.3а).

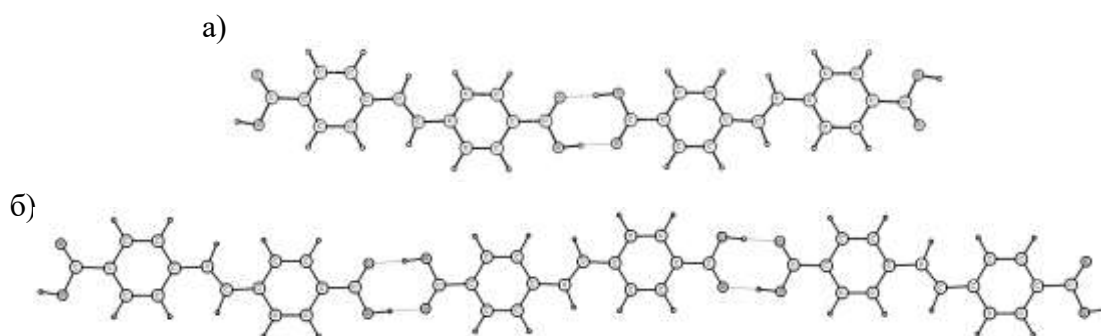


Рис. 3. Строение димера (а) и тримера (б) 4,4'-*транс*-СДК

Энергия димеризации кислоты рассчитывалась по выражению: $\Delta E_{\text{дим.}} = E_{\text{A}\cdots\text{A}} - 2 \cdot E_{\text{A}}$. Расчеты показали, что при образовании димера происходит понижение энергии на -17.24 ккал/моль (-8.62 ккал/моль на каждую водородную связь) по сравнению с отдельными молекулами, при образовании тримера на -34.42 ккал/моль (-8.61 ккал/моль на каждую водородную связь).

С помощью метода ИК-спектроскопии была рассмотрена возможность образования ассоциатов в кристалле. Для этого был зарегистрирован и расшифрован ИК-спектр 4,4'-СДК при комнатной температуре в KBr (рис. 4), который позволил сделать вывод, что в спектре индивидуальной 4,4'-СДК, присутствуют цепочечные ассоциаты кислоты, что подтверждается наличием двух пиков 2600 см^{-1} и 2700 см^{-1} соответствующих симметричному и асимметричному колебаниям связи $-\text{OH}$ в квазициклическом фрагменте образующимся между двумя карбоксильными группами, а также отсутствием в спектре полос соответствующих валентному колебанию свободной связи $-\text{OH}$.

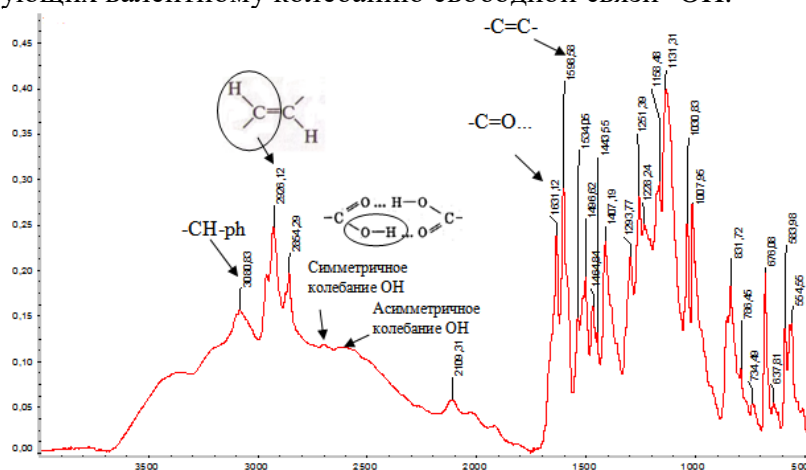


Рис. 4. Экспериментальный ИК-спектр 4,4'-СДК

Эти данные подтверждаются результатами квантово-химических расчетов, в которых в качестве модели цепочечных ассоциатов были использованы димер и тример кислоты (рис.5).

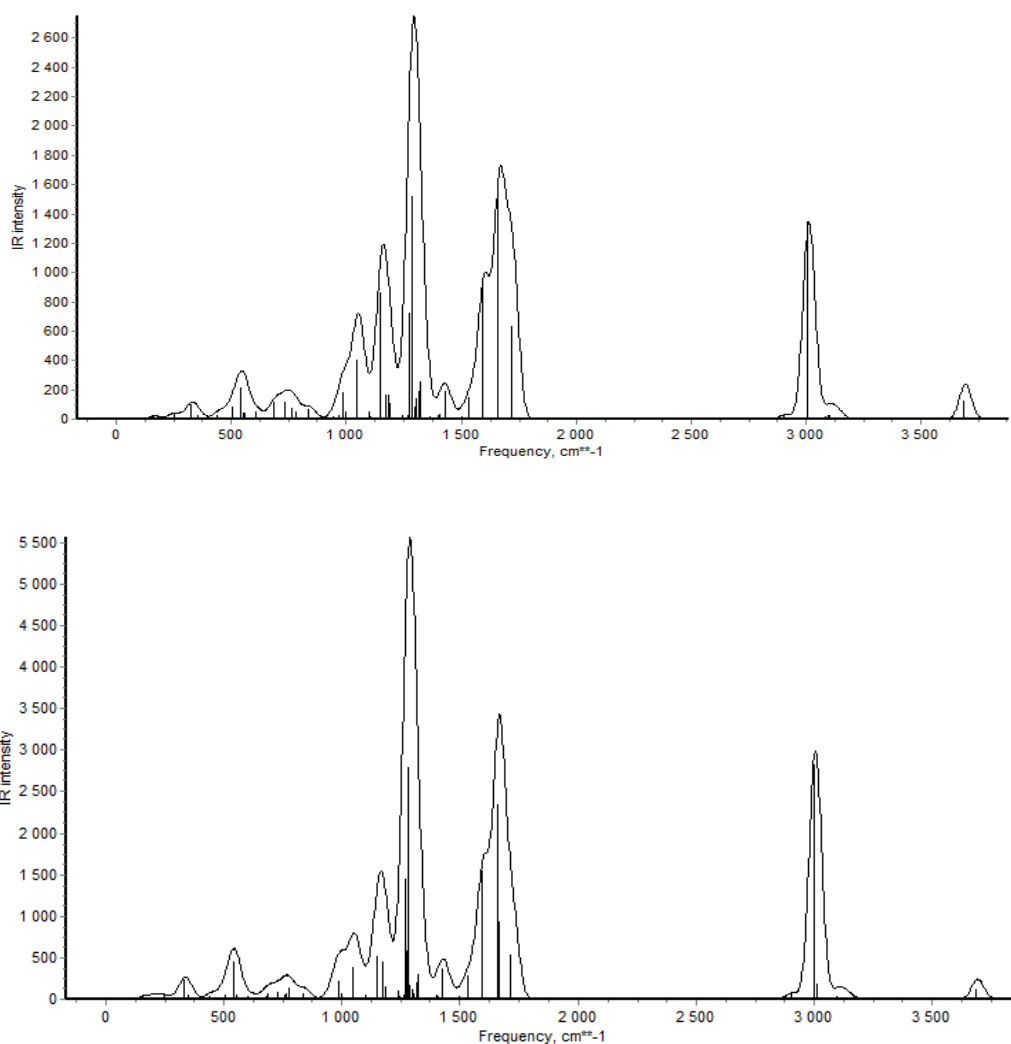


Рис. 5. Теоретический ИК-спектр димера (а) и тримера (б) 4,4'-СДК

Анализ теоретических и экспериментальных ИК спектров показал, что при увеличении длины цепи из 4,4'-СДК образуется большое количество фрагментов с Н-связями между карбоксильными группами кислот. Так, при переходе от димера к тримеру вместо двух частот (симметричной и асимметричной) образуются 4 частоты (две симметричных и две асимметричных), при дальнейшем увеличении цепи из кислот происходит снятие вырождения с симметричной и асимметричной частот, что приводит к расщеплению полос, что выражается в уменьшении высоты и уширению пиков данной области.

Потенциальная возможность образования Н-комплексов определяется конформационными свойствами и структурной нежесткостью индивидуальных молекул, а их устойчивость – силой межмолекулярной водородной связи. 4, 4' – СДК является немезогеном, который в соединении с таким немезогеном как пиридиновый эфир 4-*n*-алкилоксибензойной кислоты (ПЭ *n*-АОБК) может образовывать Н-комплексы, имеющие большую протяженность и структуру, вытянутую вдоль директора. Образование подобных Н-комплексов позволяет индуцировать у них мезоморфные свойства, которые отсутствовали у индивидуальных соединений.

В работе проведено квантово-химическое моделирование Н-комплекса состава 1:1 и 1:2 между молекулами 4,4'- *транс*-СДК и ПЭ 3-АОБК. Выполнена оптимизация геометрических параметров и расчет частот колебаний. Для моделирования Н-комплекса между 4,4'- *транс*-СДК и ПЭ 3-АОБК использовались их наиболее энергетически выгодные конформеры (рис.3). Полученные низкоэнергетические конформеры будут способствовать формированию

водородосвязанных потенциально мезогенных комплексов с максимальной геометрической анизотропией.

По данным расчетов исследуемые Н-комплексы состава 1:1 и 1:2 имеют стержнеобразную структуру и обладают значительной геометрической анизотропией (l/d , где l – длина, d – ширина), ее значение 6.44 и 9.76, соответственно (рис.3). Стабилизация линейного строения Н-комплекса происходит за счет образования водородной связи между водородом карбоксильной группы кислоты и азотом пиридинового фрагмента молекулы эфира.

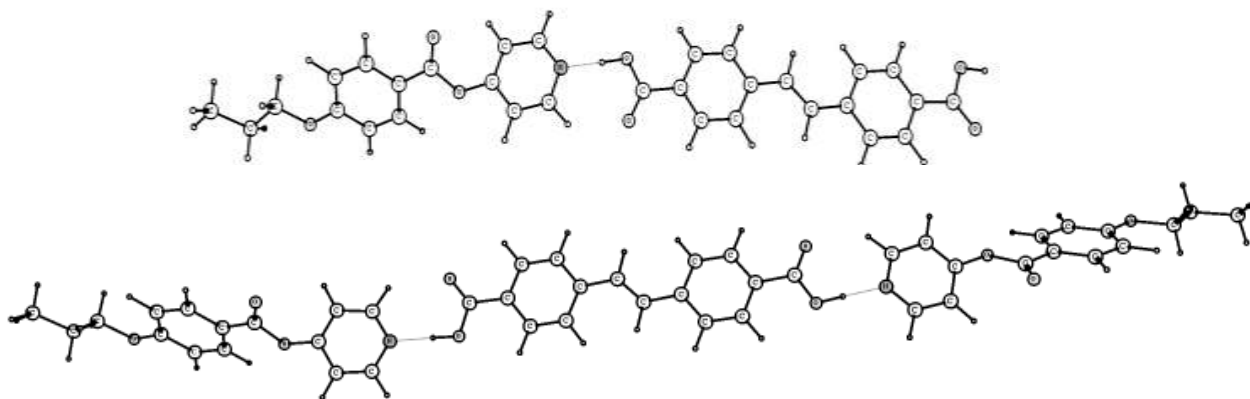


Рис. 3. Строение Н-комплекса с ПЭ 3-АОБК состава 1:1 и 1:2

Была рассчитана энергия комплексообразования и межмолекулярного взаимодействия между молекулой 4,4'-СДК и ПЭ 3-АОБК.

Для комплекса 1:1:

$\Delta E_{\text{компл}} = E_{\text{компл}} - E_{4,4'\text{-СДК}} - E_{\text{ПЭ 3-АОБК}}$ и $E_{\text{мвб}} = E_{\text{компл}} - E_{4,4'\text{-СДК (sp)}} - E_{\text{ПЭ 3-АОБК (sp)}}$, понижение энергии составляет 13.66 и 17.75 ккал/моль, соответственно.

Для комплекса 1:2:

$\Delta E_{\text{компл}} = E_{\text{компл}} - E_{4,4'\text{-СДК}} - 2 \cdot E_{\text{ПЭ 3-АОБК}}$ и $E_{\text{мвб}} = E_{\text{компл}} - E_{4,4'\text{-СДК (sp)}} - 2 \cdot E_{\text{ПЭ 3-АОБК (sp)}}$, понижение энергии составляет 26.66 ккал/моль (13.33 ккал/моль на одну связь) и 30.92 ккал/моль (15.46 ккал/моль на одну связь), соответственно.

Видно, что при образовании ассоциатов 4,4'-СДК происходит выигрыш в энергии 8.62 ккал/моль на каждую водородную связь, тогда как при образовании комплекса – 13.66 ккал/моль.

Таким образом, в процессе самоорганизации при конкуренции различных типов водородных связей в системах «4,4'-*транс*-СДК: ПЭ 3-АОБК» разных составов ожидается разрушение циклических димеров 4,4'-*транс*-СДК и образование ее Н-комплексов с ПЭ 3-АОБК.

Работа выполнена за счёт гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-00231)

1. Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC): <http://www.ccdc.com.ac.uk>.

2. Mingli D., Shijun T., Weiquan Zh., Yongchen W., Jiaxing Zhu, Jinsheng Zhang, Yun L. and Yaming Z. A self-catenated rob-type porous coordination polymer constructed from triazolite and carboxylate ligands: fluorescence response to the reversible phase transformation// CrystEngComm, 2015,17, 6023-6029;

3. Marshall R.J., Griffin S.L., Wilson C., and Forgan R.S. Single-Crystal to Single-Crystal Mechanical Contraction of Metal–Organic Frameworks through Stereoselective Postsynthetic Bromination // J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 9527–9530.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ РАСПЛАВА КРИСТАЛЛОГИДРАТА НИТРАТА МАГНИЯ С НАНОУГЛЕРОДНЫМИ ДОБАВКАМИ

Ляникова Е.В., Холмуродов Х.Т., Моржухина С.В., Тестов Д.С., Моржухин А.М.

Государственный университет «Дубна»

В последние годы возрос интерес к возможности применения методов молекулярного моделирования для прогнозирования свойств теплоаккумулирующих материалов. Однако в имеющихся публикациях [1–4] эти методы применяются исключительно к органическим соединениям либо к расплавам безводных солей. Моделирование свойств расплавов кристаллогидратов ранее не проводилось.

При исследовании свойств теплоаккумулирующих материалов требуется точно определять некоторые свойства неорганических солей и кристаллогидратов, такие как теплопроводность и вязкость в широком диапазоне температур, а также зависимость этих свойств от добавления нанокристаллических добавок. В источнике [5] говорится о том, что даже размер углеродных частиц влияет на важнейшие свойства теплоаккумулирующих материалов, такие как скрытая теплота фазового перехода, теплопроводность, и термическая стабильность. Однако данные по этим свойствам иногда трудно получить экспериментальным путём.

Молекулярная динамика является альтернативным способом предсказания этих свойств для расплавленных солей. В работе [1] подробно представлены систематические результаты молекулярно-динамического моделирования расплавленных щелочных карбонатов, включающие плотность, теплопроводность и вязкость в зависимости от температуры. Методы обратной неравновесной молекулярной динамики (*RNEMD*) и неравновесной молекулярной динамики (*NEMD*) опробованы для исследования теплопроводности и вязкости, а затем результаты сравниваются с экспериментальными значениями. Температурные зависимости исследуются и анализируются путем корреляции транспортных свойств с локальными структурами. Полученные результаты показывают, что потенциал Тоси-Фуми предсказывает отрицательные температурные зависимости как вязкости, так и теплопроводности щелочных карбонатов. Результаты моделирования хорошо согласуются с экспериментальными данными, имеющимися в литературе.

Авторами настоящего исследования найдены данные радиальных функций распределения для последующей визуализации и обработки исследуемых систем кристаллогидрата магния с нанокристаллическими добавками. Построена исходная модель и начальное релаксированное молекулярно-динамическое состояние структуры кристаллогидрата $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с включением нанокристаллических добавок в систему и проведено моделирование различных по массе добавок графита (6, 12, 24 мас.%) к $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

1.Zhang M. et al. Molecular dynamics simulation on thermophysics of paraffin/EVA/graphene nanocomposites as phase change materials // Appl. Therm. Eng. Elsevier, 2020. Vol. 166, October 2019. P. 114-639.

2.Yu Y., Tao Y., He Y.L. Molecular dynamics simulation of thermophysical properties of NaCl-SiO₂ based molten salt composite phase change materials // Appl. Therm. Eng. Elsevier, 2020. Vol. 166, № June 2019. P. 114-628.

3.Feng B. et al. A molecular dynamics study of the effects of crystalline structure transition on the thermal conductivity of pentaerythritol as a solid-solid phase change material // Int. J. Heat Mass Transf. Elsevier Ltd, 2019. Vol. 141. P. 789–798.

4.Ding J. et al. Molecular dynamics simulations of the local structures and transport properties of Na₂CO₃ and K₂CO₃ // Appl. Energy. Elsevier Ltd, 2018. Vol. 227. P. 555–563.

5.Li Y. et al. Effect of EG particle size on the thermal properties of NaNO₃ / EG shaped composite phase change materials. 2022. Vol. 239.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ФТАЛОЦИАНИНОВ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА ПО ДАННЫМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Магдалинова Н.А., Шарова К.А., Ключев М.В.

Ивановский государственный университет

Фталоцианины известны давно, однако их исследование активно продолжается. Они находят применение в разных областях в качестве красителей и пигментов, катализаторов, жидкокристаллических материалов, молекулярных полупроводников и фотосенсибилизаторов, элементов солнечных ячеек и др. [1-3].

Целью данной работы являлось изучение молекулярной структуры тетра-(4-*трет*-бутил-5-нитро)фталоцианина (Pc) и его комплексов с никелем и кобальтом с применением квантово-химического метода DFT/B3LYP/6-31G в программе PC GAMESS 7.1(Firefly) [4] и теории NBO [5]. Для визуализации квантово-химических расчетов использовалась программа Chemcraft [6]. Методом DFT/B3LYP/6-31G получены геометрические параметры и энергетические и электронные характеристики тетра-(4-*трет*-бутил-5-нитро)фталоцианина и его комплексов с никелем (PcNi) и кобальтом (PcCo) (рис. 1-3). Результаты квантово-химических расчетов представлены в табл. 1-3.

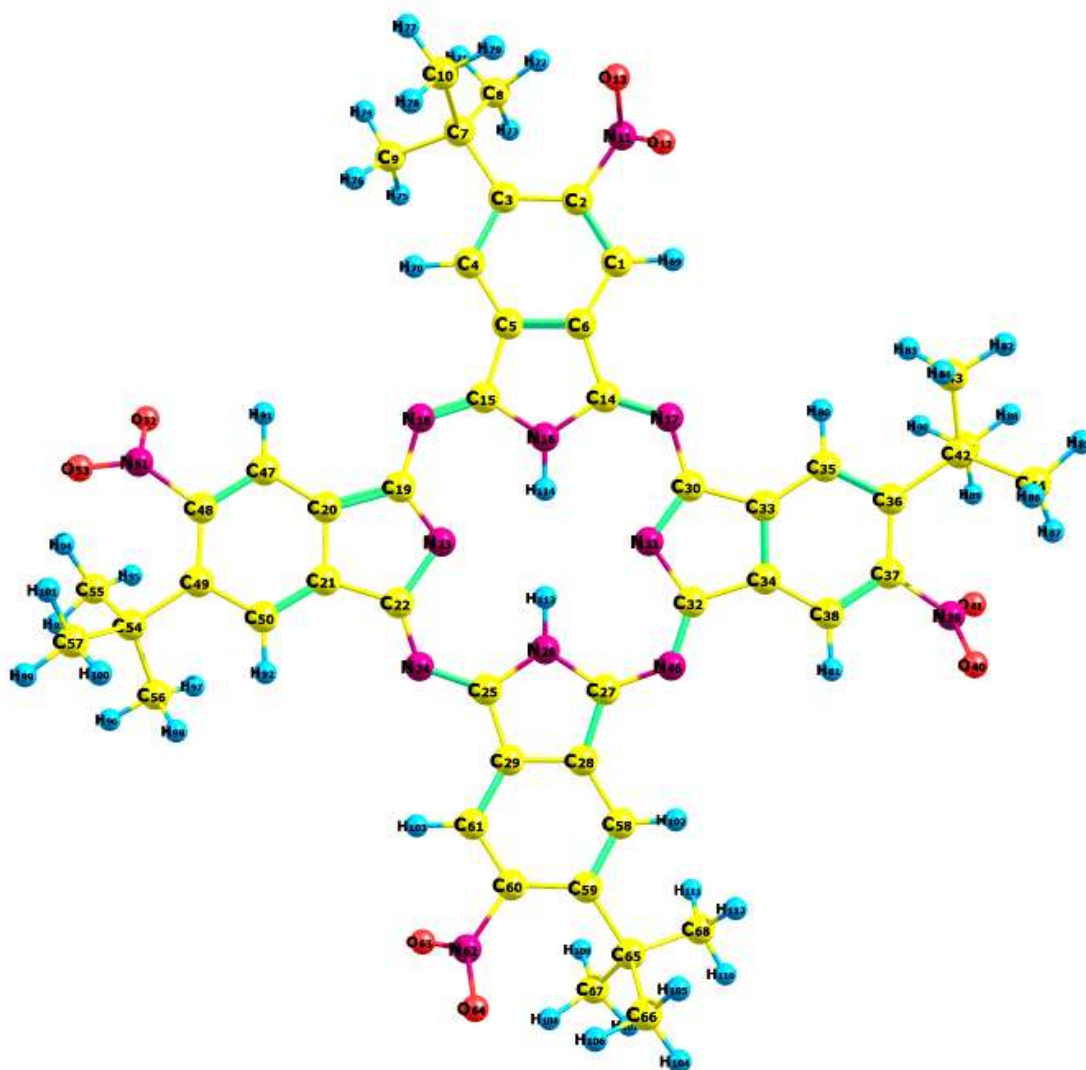


Рис. 1. Структура молекулы тетра-(4-*трет*-бутил-5-нитро)фталоцианина

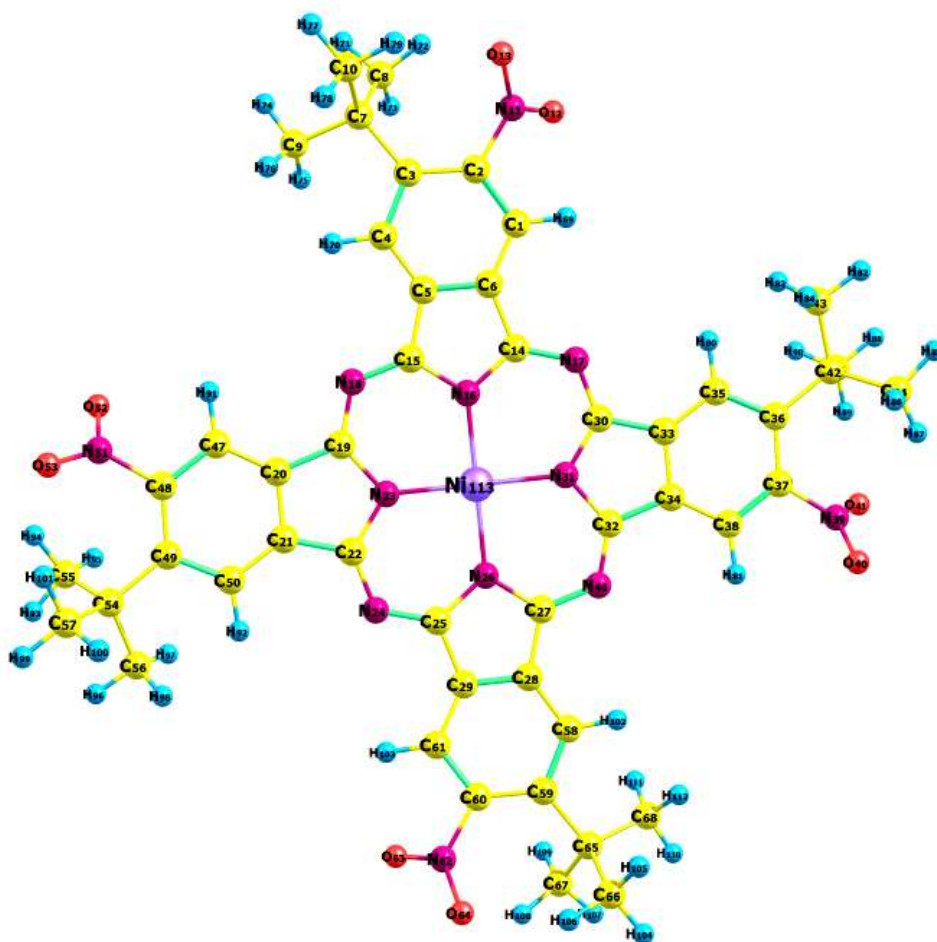


Рис. 2. Структура комплекса $PcNi$

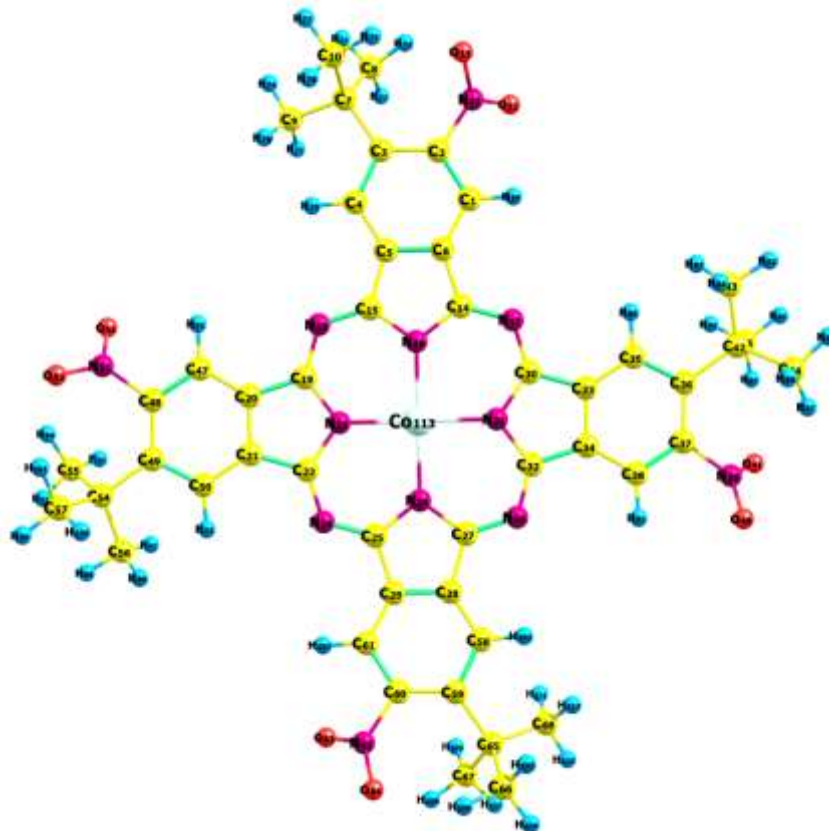


Рис. 3. Структура комплекса $PcCo$

Таблица 1

Энергетические характеристики фталоцианина и его комплексов РсNi, РсСо*

Характеристика	Рс	РсNi	РсСо
Е _{общ} , ккал/моль	-1953712.14	-2899435.36	-2820651.73
Дипольный момент, Дебай	0.564	0.554	0.546
Е _{взмо} , эВ	-6.06	-6.04	-5.13
Е _{нсмо} , эВ	-3.97	-3.83	-3.64

*Нумерация атомов соответствует рис. 1-3.

Таблица 2

Геометрические параметры фталоцианина и его комплексов РсNi, РсСо

Рс		РсNi		РсСо	
Связь	Длина связи, Å	Связь	Длина связи, Å	Связь	Длина связи, Å
N23-N16	4.046	N _H -N _H	-	N _H -N _H	-
N23-N31	3.958	N23-N31	3.840	N23-N31	3.848
N16-N14	0.994	N23-Ni	1.920	N31-Co113	1.924
N51-O52	1.225	N11-O12	1.264	N11-O12	1.263
Валентный угол	Значение угла	Валентный угол	Значение угла	Валентный угол	Значение угла
C19N23C22	108.40°	C19N23C22	106.52°	C14N16C15	106.47°
C19N18C15	124.17°	C19N18C15	122.11°	C30N17C14	121.83°
C15N16H114	123.55°	C19N23Ni	126.72°	C25N26Co	126.76°
N23C22C21	108.12°	O63N62C60	117.23°	O12N11C2	117.17°
Торсионный угол	Значение угла	Торсионный угол	Значение угла	Торсионный угол	Значение угла
O12N11C2C1	47.75°	O12N11C2C1	46.79°	O12N11C2C1	46.77°
C15N16C14H114	179.97°	C20C19N23Ni	179.88°	C20C19N23Co	179.88°
C50C21C22N23	178.75	C50C21C22N23	178.73°	C50C21C22N23	178.76°
-	-	C22N23C19Ni	179.91°	C22N23C19Co	179.92°

*Нумерация атомов соответствует рис. 1-3.

Таблица 3

Электронные характеристики фталоцианина и его комплексов РсNi, РсСо

Рс		РсNi		РсСо	
Атом	Заряд	Атом	Заряд	Атом	Заряд
N16	-0.557	N16	-0.583	N16	-0.643
N51	0.450	N51	0.450	N51	0.449
H113	0.481	N18	-0.449	N18	-0.477
C22	0.402	C22	0.409	C22	0.449
N23	-0,591	N23	-0.583	N23	-0.584
		Ni	0.947	Co	0.962

*Нумерация атомов соответствует рис. 1-3.

Из табл. 1-3 видно, что наличие металла приводит к изменениям как геометрических параметров, так и энергетических и электронных характеристик по сравнению с молекулой тетра-(4-*трет*-бутил-5-нитро)фталоцианина.

Так, введение металла довольно сильно влияет на изменение общей энергии: энергия комплекса $PcNi$ почти в полтора раза ниже энергии фталоцианина. Различия же между комплексами $PcNi$ и $PcCo$ не такие значительные: $\Delta E_{общ} = -78783.65$ ккал/моль (табл. 1).

Дипольный момент всех трех структур близок к нулю и меняется незначительно. Энергия высшей занятой орбитали в $PcCo$ повышается на 1 эВ. Значения энергий низшей свободной орбитали незначительно повышаются в ряду (становятся менее отрицательными):



Для комплексов фталоцианина с никелем и кобальтом значения длин связей, валентных и торсионных углов примерно одинаковы (табл. 2).

В $PcNi$ по сравнению с незамещенным фталоцианином наблюдается уменьшение расстояний между атомами азота: $N23-N31 = 3.958 \text{ \AA}$ – для фталоцианина и $N23-N31 = 3.840 \text{ \AA}$ – для фталоцианина никеля. Аналогичные изменения наблюдаются в $PcCo$: $N23-N31 = 3.848 \text{ \AA}$, что близко со значением в $PcNi$.

Валентные углы, образованные с участием азота между гетероциклическими частями структур, в комплексах фталоцианина с кобальтом и никелем меньше, чем в исходном Pc : $C19N23C22 = 108.40^\circ$ для фталоцианина, $C19N23C22 = 106.52^\circ$ для фталоцианина никеля и $C14N16C15 = 106.47^\circ$.

Из таблицы 2 видно, как для фталоцианина, так и для его комплексов с никелем и кобальтом, значения торсионных углов примерно одинаковы.

Значения зарядов на атомах азота, образующих связи с водородом в Pc и с металлами в $PcNi$ и $PcCo$, становятся более отрицательными: $N16 = -0.557$ – для фталоцианина, $N16 = -0.583$ – для фталоцианина никеля, $N16 = -0.643$ – для фталоцианина кобальта. Остальные заряды на одних и тех же атомах, но в разных молекулах, изменяются незначительно (табл. 3).

Таким образом, анализ результатов квантово-химического моделирования показал, что введение металла в молекулу фталоцианина приводит к отклонению ароматических фрагментов относительно плоскости центральной части комплекса, что отражается на геометрических параметрах, а также на электронных и энергетических характеристиках.

1. Шапошников Г.П., Кулинич В.П., Майзлиш В.Е. Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги. М.: URSS, 2013. 480 с.

2. Koifman O.I., Ageeva T.A., Beletskaya I.P. *Macroheterocyclic Compounds – a Key Building Block in New Functional Materials and Molecular Devices // Macroheterocycles*. 2020. V. 13(4). P. 311–467. <https://doi.org/10.6060/mhc200814k>.

3. Усольцева Н.В., Аكوпова О.Б., Быкова В.В. Жидкие кристаллы: дискотические мезогены. Под ред. Н.В. Усольцевой. Иваново: Иван. гос. ун-т, 2004. 546 с.

4. Granovsky A.A. // PCGAMESS version 7.1(Firefly)/
<http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>

5. NWChem/ http://www.nwchem-sw.org/index.php/Main_Page

6. Zhurko G.A., Zhurko D.A. Freeware version of Chemcraft for Windows.
<http://www.chemcraftprog.com/index.html>

ИЗУЧЕНИЕ ВИБРОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КАТИОН-РАДИКАЛЕ 1,1-ДИХЛОРЕТИЛЕНА

Межова Е.В.¹, Григоричева Э.К.¹, Скитневская А.Д.¹, Трофимов А.Б.^{1,2}

¹Лаборатория квантовохимического моделирования молекулярных систем, Иркутский государственный университет

²Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН

Полученные в рамках недавнего фотоэлектронного исследования [1] спектры 1,1-дихлорэтилена содержат признаки вибронного связывания низколежащих электронных состояний в образующемся катион-радикале, наиболее важным из которых является нарушение регулярной колебательной структуры спектра. Обсуждаемая часть спектра образована переходами в состояния ${}^2B_2(\pi^{-1})$, ${}^2A_2(\pi\sigma^{-1})$ и ${}^2A_1(\pi^{-1})$, вибронное взаимодействие между которыми возможно благодаря малым энергетическим зазорам и наличию подходящих неполносимметричных колебательных мод.

В целях изучения вибронного взаимодействия рассматриваемых состояний было проведено теоретическое моделирование с использованием формализма вибронных гамильтонианов в линейном приближении [2]. Параметризация модели проводилась на основе результатов неэмпирических квантовохимических расчетов. Вибронные константы связи и характеристики основного состояния рассчитывались на уровне OVGf/cc-pVTZ и MP2/cc-pVTZ, соответственно. Построенный модельный гамильтониан использовался для анализа топологии поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) взаимодействующих состояний и расчета вибронного спектра в рамках вариационного подхода, основанного на применении алгоритма Ланцоша.

Важным достоинством используемого модельного подхода является возможность исследования адиабатических ППЭ без прямых расчетов их срезов или участков. Согласно полученным результатам, вертикальные энергии переходов в состояния 2B_2 , 2A_2 и 2A_1 равны 11.68, 11.98 и 12.51 эВ, а энергии адиабатических 0-0 переходов – 11.43, 11.84 и 12.39 эВ, соответственно. Наиболее ярким проявлением нарушений адиабатического приближения являются конические пересечения ППЭ. В окрестности точек конического пересечения становятся возможными переходы из одного электронного состояния в другое за счёт энергии ядерных движений, что приводит к изменению характера ядерной динамики, которая теперь осуществляется одновременно на множестве вибронно связанных состояний. Выше точек конического пересечения наблюдается скачкообразное усложнение вибронной структуры спектра, которая перестает демонстрировать наличие каких-либо регулярных прогрессий, а спектральная огибающая становится диффузной из-за большого числа плотно расположенных низкоинтенсивных вибронных переходов сложной природы. Полученные теоретические данные предсказывают, что низшая энергия конического пересечения состояний 2A_2 и 2A_1 равна 12.39 эВ, что совпадает с минимумом ППЭ состояния 2A_1 . Состояния 2B_2 и 2A_2 пересекаются в районе 11.87 эВ, т.е. вблизи точки минимума состояния 2A_2 . Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что полосы состояний 2A_2 и 2A_1 1,1-дихлорэтилена относятся к области неадиабатической ядерной динамики. Результаты расчета вибронных спектров хорошо согласуются с экспериментальными данными и подтверждают сделанный вывод.

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства науки и высшего образования РФ No. FZZE–2020–0025.

1. R. Locht, D. Dehareng, B. Leyh // J. Phys. Commun. 2017, Vol. 1, P. 055030.
2. H. Köppel, W. Domcke, L.S. Cederbaum // Adv. Chem. Phys. 1984, Vol. 57, P. 59.

ОЦЕНКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ 6-ФТОРХИНОЛОНОВ С БИОЛОГИЧЕСКИМИ МИШЕНЯМИ

Морозов И.В., Орлова Т.Н.

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова

Фторхинолоны – синтетические лекарственные препараты, относящиеся к классу антибиотиков.

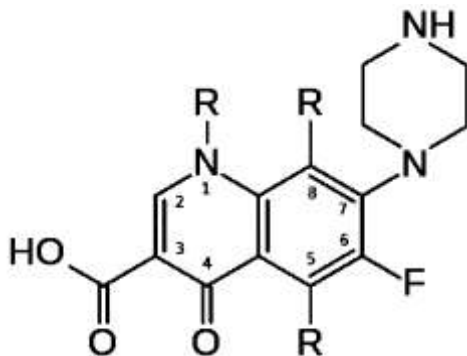


Рис. 1. Общая формула фторхинолонов

Вещества этой группы обладают широким спектром антибактериальной активности, благодаря чему способны к ингибированию фермента ДНК-гиразы как грамположительных, так и грамотрицательных бактериальных клеток. Высокая бактерицидная активность обусловлена наличием атома фтора в положении 6 у конденсированной системы. Строение фторхинолонов позволяет вводить в систему различные заместители, что позволяет варьировать антибактериальные свойства и расширяет спектр биологической активности. Для целевой модификации фторхинолонов было проведено моделирование их структуры и взаимодействие с биологическими мишенями.

Предварительное исследование с помощью комплекса PassOnline позволило установить, что у этих структур существуют две основные биологические мишени – ферменты ДНК-гираза (топоизомераза-II и топоизомераза-IV), ответственные за синтез и репликацию бактерицидной ДНК. Установлено, что наличие атома фтора в структуре определяет свойства фторхинолонов как противобактериальных препаратов. На примере офлоксацина показано, что замена фтора на любой другой галоген приводит к сильному снижению биологической активности, включая ингибирование ферментов топоизомераза II и топоизомераза IV. Удаление пиперазинового фрагмента в молекуле приводит к снижению селективности биологического действия молекулы и росту вероятности проявления токсических свойств. Замена пиперазина на пиррол значительно увеличивает общую бактерицидную активность.

Для исследования возможностей дальнейшей модификации структур изучено взаимодействие фторхинолона-лиганда с рецептором-биомишенью методом молекулярного докинга. При предварительной оценке структурных особенностей он не только позволяет оценить варианты конформации комплекса лиганд-биомишень, но и рассчитать энергию связывания, чтобы провести оценку биологической активности. В качестве программы для моделирования использовалось программное обеспечение AutoDock и пакет расширений с визуализатором AutoDock Tools.

Для модельного эксперимента был взят фрагмент рецептора топоизомераза-IV, полученный из бактериального микроорганизма *e. Coli*, а в качестве лигандов - молекулы левофлоксацина и клинофлоксацина. Параметры обоих компонентов получены с открытой базы данных белков и органических лигандов Protein Data Bank. Макромолекула белка была

подвергнута первичной оптимизации – удалены молекулы воды, выделена основная цепь (ядро фермента), выделены полярные водородные связи.

В качестве молекул лигандов были использованы левофлоксацин (рис. 2 а) и клинофлоксацин (рис. 2 б). Структуры были оптимизированы в рамках FireFly 8.2 методом DFT с применением корреляционно-обменного гибридного функционала (B3LYP) с базисным набором 6-31++G(d,p). После всех подготовительных стадий была проведена процедура молекулярного докинга сформированной системы рецептор-лиганд, результат которого подвергся обработке.

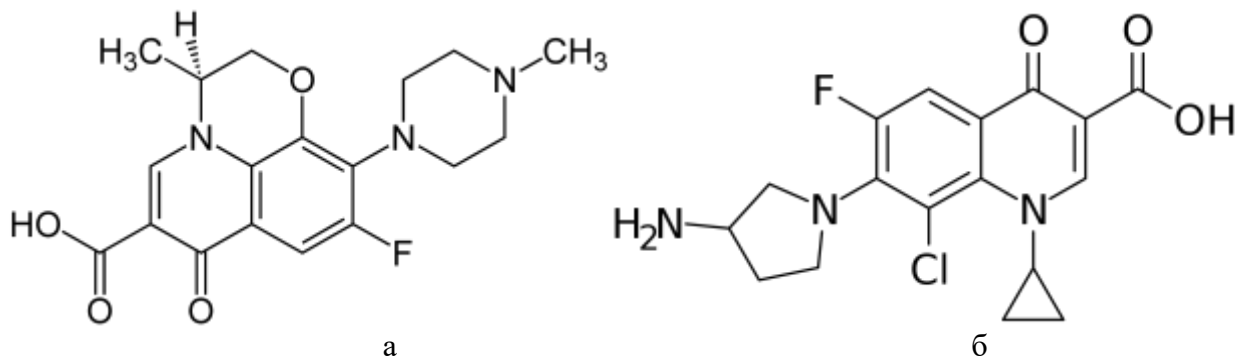


Рис. 2. Левофлоксацин (а), клинофлоксацин (б)

Взаимодействие левофлоксацина с топоизомеразой IV. Докинг релизовался в 100 шагов, по итогу была получена диаграмма распределения энергии связывания в ккал/моль по количеству просчитанных конформаций. Распределение близится к нормальному.

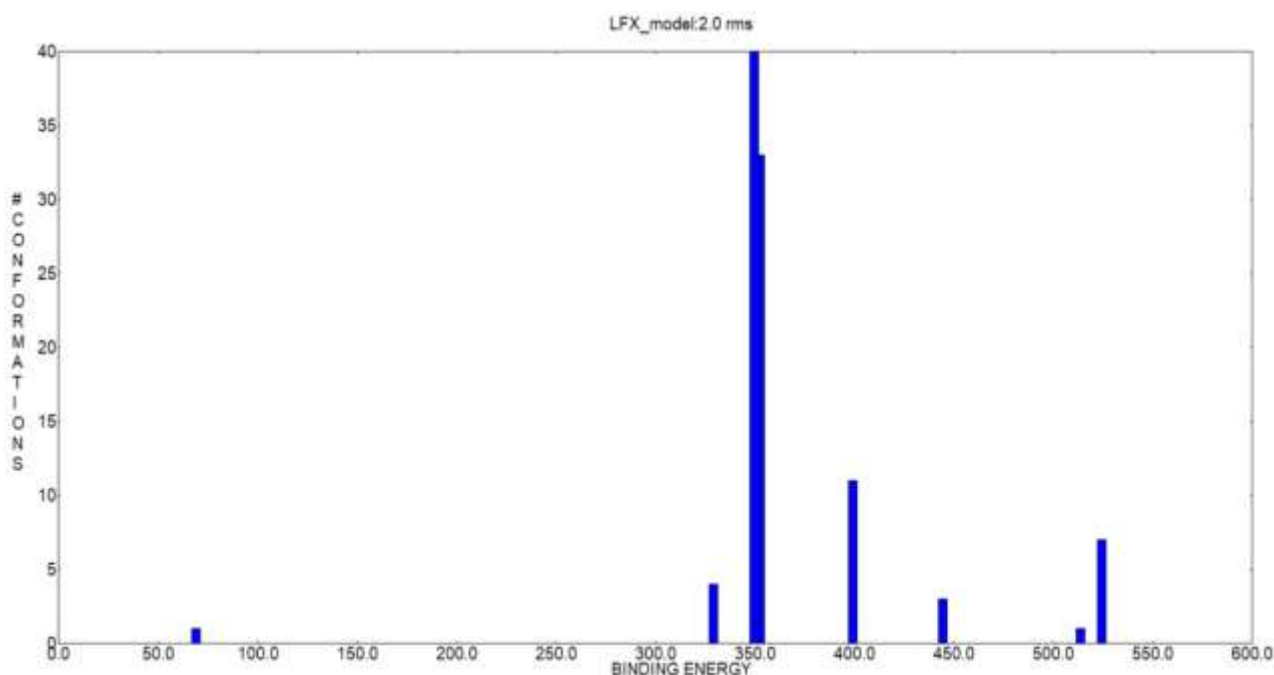


Рис 3. Диаграмма распределения энергии взаимодействия левофлоксацина с реакционным центром топоизомеразы IV.

На рис.4 представлен фрагмент структуры комплекса лиганд-биомшень, конформация лиганда которого имеет наибольшую энергию связывания, равную 529.54 ккал/моль.

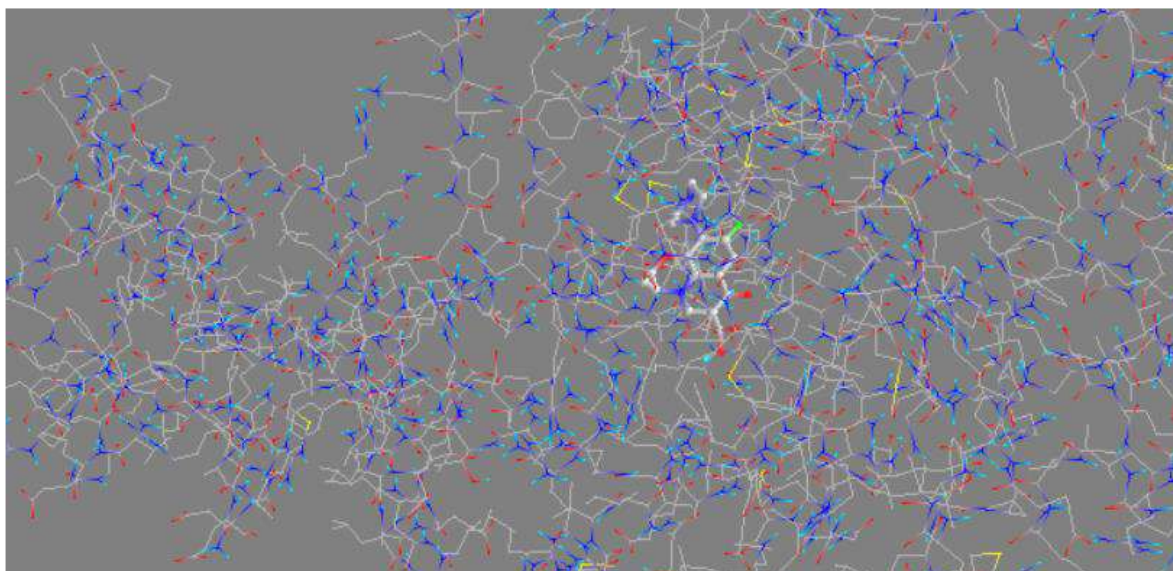


Рис. 4. Взаимодействие левофлоксацина с топоизомеразой IV, фрагмент комплекса лиганд-биомишень

Взаимодействие клинофлоксацина с ферментом топоизомераза IV представлено на рис. 5. Докинг происходил в 100 шагов, по итогу была получена диаграмма распределения энергии связывания в ккал/моль по количеству просчитанных конформаций.

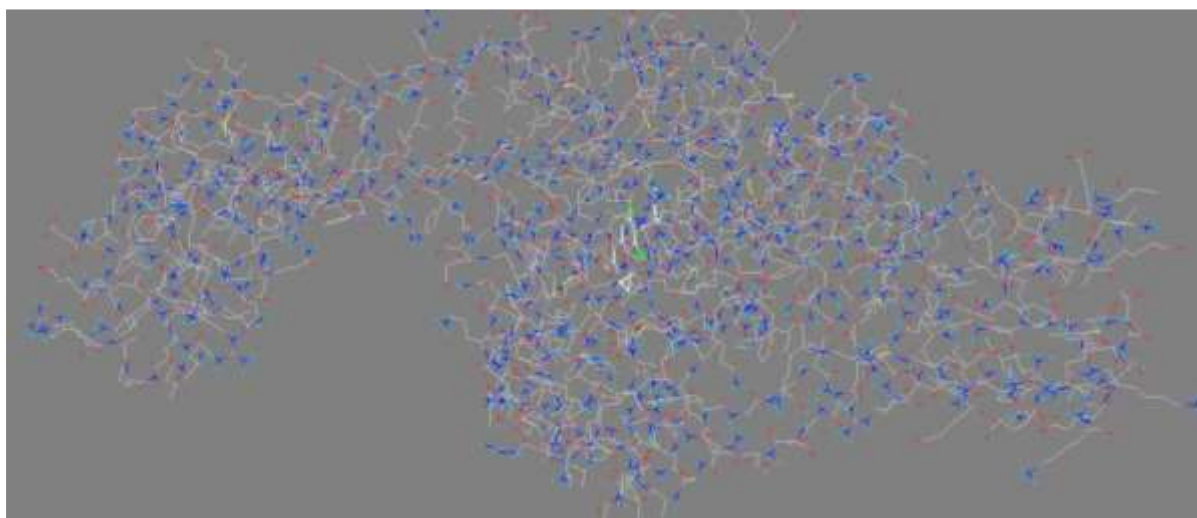


Рис. 5. Строение комплекса клинофлоксацина и топоизомеразы IV с наиболее выгодной конформацией.

Наиболее эффективный сайт лиганда и биомишени обладает энергией связывания в 545.92 ккал/моль.

Таким образом, компьютерный эксперимент показал, что клинофлоксацин способен образовывать более устойчивые комплексы с биомишенью топоизомераза IV, что обусловлено большей энергией связывания самого выгодного сайта биомишени. Рассчитаны энергии связывания, которые показали, что клинофлоксацин имеет большее сродство к ферменту, чем левофлоксацин. При этом для рассмотренных систем, пространственные факторы не оказывают существенного влияния на доступ лиганда к биомишени.

РАЗРАБОТКА БАЗЫ ДАННЫХ КОНФОРМАЦИЙ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ОТКРЫТЫМИ ОБОЛОЧКАМИ

Мощенков А. Д.,¹Отлёттов А. А.,¹Кавалло Л.,²Миненков Ю. В.¹

¹ФГБУН Федеральный Исследовательский Центр Химической Физики
им. Н.Н. Семенова Российской Академии Наук,

²Научно-технологический университет им. короля Абдаллы (KAUST)

Эффективный сэмплинг конформационного пространства является неотъемлемой отправной точкой квантово-химического моделирования каталитических процессов, дизайна лекарственных препаратов, фотовольтаических устройств и т.д. Ключевой проблемой конформационного поиска является выбор метода квантовой химии, обеспечивающего получение реалистичной поверхности потенциальной энергии (ППЭ) при наименьших вычислительных затратах. С помощью такого метода возможен охват большей части конформационной ППЭ и нахождение низколежащих энергетических минимумов, определяющих совокупность физико-химических свойств исследуемых соединений. Разработка и тестирование квантово-химических методов основываются на базах данных, содержащих пространственные структуры и относительные энергии конформаций. В частности, такие базы данных для соединений переходных металлов [1] и для органических молекул [2] были разработаны нами ранее и использованы для тестирования полуэмпирических методов и силовых полей. Однако, на сегодняшний день в литературе отсутствуют аналогичные базы, включающие соединения металлов с открытыми электронными оболочками, что затрудняет выбор и разработку методов для конформационного поиска и сэмплинга в таких системах, используемых, в частности, в гетерогенном катализе. В настоящей работе мы восполняем этот пробел и предлагаем базу комплексов переходных (*3d*-) металлов с открытыми электронными оболочками, структуры которых предполагают конформационное многообразие.

Разработка базы данных включала ряд последовательных этапов. Во-первых, с помощью онлайн-версии Кембриджской базы данных CCDC (Cambridge Crystallographic Data Center) были отобраны 30 соединений-кандидатов, представляющих потенциальный интерес для катализа [3], разработке устройств хранения информации [4] и т.д. На втором этапе структуры этих молекул были оптимизированы в приближении PBE-D3(BJ)/def2-svp в электронных состояниях с различной мультиплетностью: $M = 1, 3, 5$ для комплексов с чётным числом электронов и $M = 2, 4, 6$ – для комплексов с нечётным числом электронов. Энергии (singlepoint) оптимизированных структур вычислялись в приближении PBE0-D3(BJ)/def2-tzvp, на основе чего делался вывод о мультиплетности основного электронного состояния и для дальнейшего исследования отбирались лишь комплексы с открытыми электронными оболочками. С целью проверки возможного для подобных молекул многоконфигурационного характера волновой функции были использованы два независимых подхода: 1) single-point расчёты в приближении DLPNO-CCSD(T)/cc-pVDZ, на основе результатов которых была выполнена $T1$ и $T2$ диагностика. В случае $T1 > 0.02$ и/или $T2 > 0.15$ делался вывод о невозможности описания волновой функции комплекса в рамках однодетерминантных DFT-методов и соответствующий комплекс исключался из выборки. 2) Альтернативным качественным критерием были визуализированные распределения электронной плотности, полученной с помощью недавно разработанного метода FOD [5]. В качестве примера можно сравнить соответствующие распределения для двух комплексов из первоначальной выборки (Рис. 1). После исключения из первоначальной выборки комплексов с закрытыми электронными оболочками и соединений, для которых неприменимо однодетерминантное приближение волновой функции, для дальнейших исследований были отобраны 16 молекул. Для отобранных молекул были автоматически сгенерированы более 30

конформаций с помощью специально разработанной программы. Процедура генерирования конформаций предполагала получение максимально отличающихся друг от друга структур.

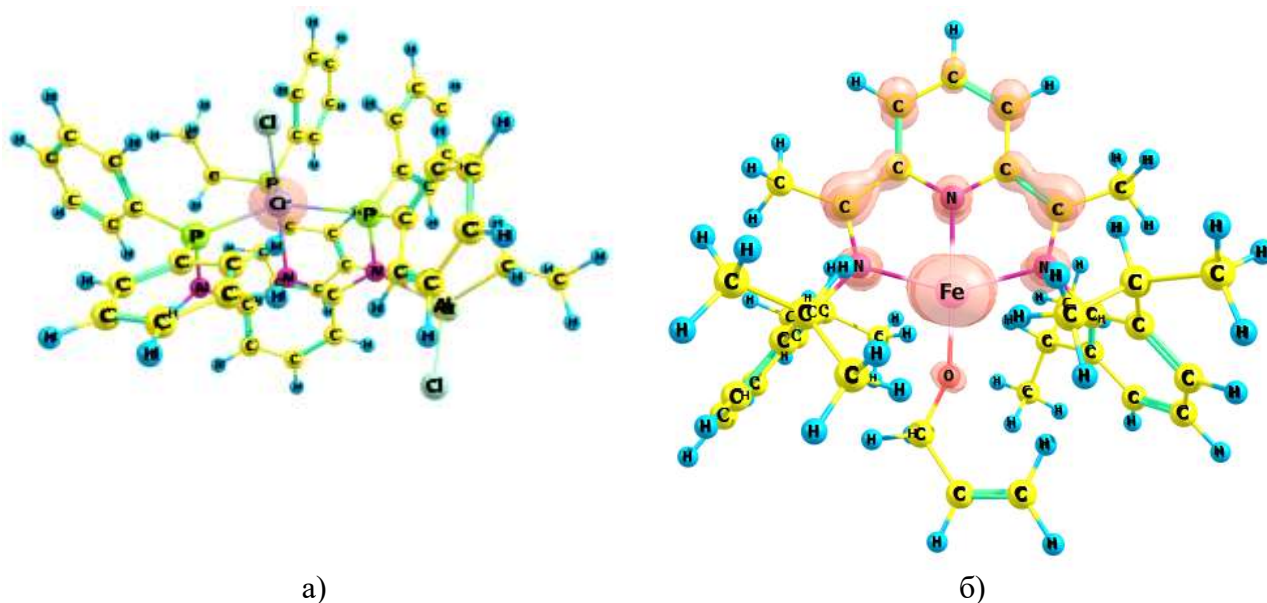


Рисунок 1. Распределения электронной плотности (FOD) для комплексов, волновые функции которых (а) описываются, (б) не описываются в рамках однодетерминантного приближения волновой функции.

Все сгенерированные конформации были оптимизированы с помощью программы Природа в приближении РВЕ/ λ 1, после чего для дальнейших исследований были отобраны только уникальные конформации.

На основе созданной базы комплексов будет выполнено тестирование современных DFT, полуэмпирических методов и методов силового поля в отношении их способности качественно и количественно воспроизводить относительные конформационные энергии.

1. Minenkov Y., Sharapa D.I., Cavallo L. Application of Semiempirical Methods to Transition Metal Complexes: Fast Results but Hard-to-Predict Accuracy // *J. Chem. Theory Comput.* 2018. V. 14. P. 3428-3439.

2. Sharapa D.I., Genaev A., Cavallo L., Minenkov Y. A Robust and Cost-Efficient Scheme for Accurate Conformational Energies of Organic Molecules // *ChemPhysChem.* 2019. V. 20. P. 92-102.

3. Massard, A., Braunstein P., Danopoulos A.A., Choua S., Rabu P. Studies on Three-Coordinate $[\text{Co}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2\text{L}]$ Complexes, L = N-Heterocyclic Carbene // *Organometallics.* 2015. V. 34, N 11. P. 2429-2438.

4. Bunting P.C. *et al.* A Linear Cobalt(II) Complex with Maximal Orbital Angular Momentum from a Non-Aufbau Ground State // *Science.* 2018. V. 362, N 6421. P. 7319.

5. Grimme, S., Hansen A. A Practicable Real-Space Measure and Visualization of Static Electron-Correlation Effects // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. V. 54. P. 12308-12313.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ 1-ХЛОРСИЛАТРАНА

Мухина В.А., Ерошин А.В., Шлыков С.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет

Исследование структуры и свойств производных силатрана (рис. 1) - $\text{XSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{F}, \text{Cl}$ и др.) является интересным направлением химической науки. Кроме того, силатраны широко используются в сельском хозяйстве, косметологии и медицине. Особенностью данных соединений является наличие «донорно-акцепторной» связи между формально несвязанными атомами азота и кремния, определяющей их строение и реакционную способность.

Межъядерное расстояние $\text{Si}\dots\text{N}$ существенно зависит от природы заместителей, прежде всего при атоме кремния, а также, в меньшей степени, от агрегатного состояния вещества. Длина данной координационной связи в силатранах увеличивается в ряду кристалл[1]→раствор[2]→газ [3,4]. Увеличение расстояния $\text{Si}\dots\text{N}$ также наблюдается при переходе от электроноакцепторных (например, F) заместителей к электронодонорным (например, CH_3).

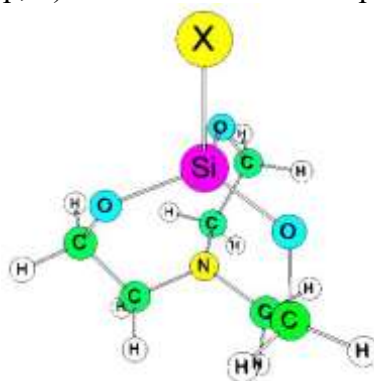


Рис. 1. Общий вид силатранов с заместителями X при атоме кремния.

В данной работе выполнено квантово-химическое исследование геометрического строения свободной молекулы 1-хлорсилатрана при помощи теории функционала плотности DFT[5,6] (сфункционалами B3LYP и M06-2X), а также теории возмущений[7] (метод MP2) с базисными наборами 6-311G** и cc-pVTZ, а также проведено сопоставление со структурными данными в кристалле.

В нашей недавней работе [4] было установлено, что в случае метилсилатранов газовой фазе возможно сосуществование симметричного C_3 и несимметричного C_1 конформеров (рис. 2), доля последнего не превышает 10 %. Однако выполненные в настоящей работе расчеты указывают на то, что 1-хлорсилатран почти полностью представлен C_3 -симметричным конформером (табл. 1) независимо от метода расчета.

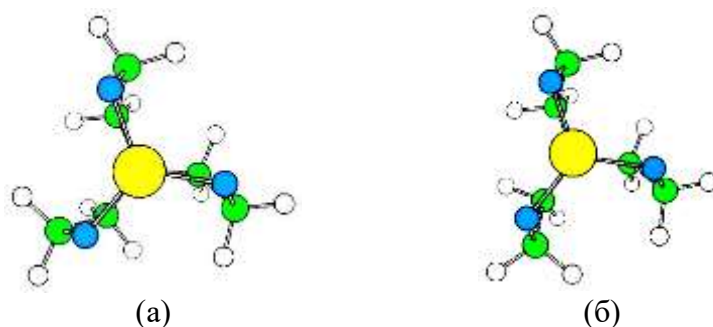


Рис. 2. Возможные конформеры силатранов, вид сверху: а) симметрия C_3 ; б) симметрия C_1 .

Таблица 1.

Относительная полная энергия ΔE , свободная энергия Гиббса ΔG° и конформационный состав 1-хлорсилатрана.

Метод/базисный набор	ΔE , ккал/моль		$\Delta G^\circ(298K)$, ккал/моль		X, мольн. %	
	C ₃	C ₁	C ₃	C ₁	C ₃	C ₁
B3LYP/6-311G**	0	2.84	0	2.63	98.8	1.2
B3LYP/cc-pVTZ	0	2.72	0	2.57	98.7	1.3
M06-2X/6-311G**	0	3.50	0	2.95	99.3	0.7
M06-2X/cc-pVTZ	0	3.33	0	2.87	99.2	0.8
MP2/6-311G**	0	3.69	0	2.44	98.4	1.6

Согласно квантово-химическим расчетам содержание несимметричного конформера не превышает 2 %, поэтому его можно исключить из дальнейшего рассмотрения. Некоторые рассчитанные геометрические параметры C₃-конформера молекулы 1-хлорсилатрана представлены в табл. 2. Структура данной молекулы была исследована в ранней работе методом HF/6-31G*[8]. Следует сразу отметить, что параметры, полученные автором [8], сильно отличаются от вычисленных нами с использованием более высокого теоретического уровня.

Таблица 2.

Теоретические геометрические параметры молекулы 1-хлорсилатрана.

Параметр	B3LYP		M06-2X		MP2	
	6-311G**	cc-pVTZ	6-311G**	cc-pVTZ	6-311G**	cc-pVTZ
Межъядерные расстояния, Å						
r(Si...N)	2.465	2.484	2.380	2.385	2.305	2.237
r(SiO)	1.662	1.657	1.656	1.651	1.669	1.671
r(OC)	1.417	1.414	1.408	1.405	1.411	1.408
r(CC)	1.534	1.531	1.528	1.525	1.527	1.522
r(CN)	1.464	1.458	1.461	1.457	1.465	1.463
r(SiCl)	2.079	2.077	2.068	2.069	2.066	2.077
Валентные углы, °						
a(OSiN)	78.7	78.5	79.4	79.5	80.8	82.1
a(SiOC)	123.4	123.5	122.2	122.4	120.9	121.1
a(OCC)	109.8	110.1	108.6	108.9	108.5	108.6
a(CCN)	108.1	108.4	106.8	107.0	106.0	105.9
a(SiNC)	100.5	99.9	101.9	101.5	103.2	103.8
Двугранные углы, °						
d(OSiNC)	-3.8	-3.9	-3.5	-4.3	-5.4	-9.2
d(COSiN)	-25.0	-24.9	-26.3	-25.3	-24.0	-18.9
d(CCOSi)	49.5	49.5	51.2	50.3	48.7	42.9

Величина рассчитанного расстояния Si...N чувствительна к методу расчета: теория возмущений дает более низкие значения этого параметра по сравнению с использованием функционала B3LYP, тогда как результаты M06-2X приводят к промежуточному значению; это расстояние находится в диапазоне от 2.24 до 2.48 Å, табл. 2. Аналогичная тенденция наблюдается в случае 1-метилсилатрана [4], при этом метод MP2 занижает на ~0.1 Å, а DFT завышает на ~0.2 Å по сравнению с экспериментальными данными для газовой фазы, полученными методом газовой электронографии, а наилучшее согласие, в пределах 0.01 Å, было достигнуто при использовании CCSD(T)//MP2.

В то же время, отличие в длинах связей в «крыльях» Si-O-CH₂-CH₂-N в 1-хлорсилатране в зависимости от уровня расчета незначительно, не превышает 0.01-0.02 Å.

Различная оценка силы координационной связи Si...N, и, как следствие, отличие в этом межъядерном расстоянии, приводит к существенно отличающимся величинам валентных и двугранных углов, до 4 и 9 градусов соответственно, характеризующих искажение «крыльев». Теоретически рассчитанный угол OSi...N выше на 2-3° по сравнению с 1-метилсилатраном.

Расстояние Si-Cl, ~2.07 Å, слабо зависит от метода расчета, в пределах ~0.01 Å. Эта связь длиннее, по сравнению с Si-X для X=CH₃ (1.85 Å) и F (1.57 Å) и H (1.48 Å) в силу, прежде всего, большего ковалентного радиуса хлора. В хлорзамещенных силациклогексанах [9,10] согласно квантово-химическим расчетам расстояние Si-Cl составляет ~2.10 Å, что на ~0.03 Å выше такового в 1-хлорсиларане, однако электронографические данные свидетельствуют о более низких значениях этого расстояния, 2.06-2.07 Å.

Электронодонорные свойства заместителя X при атоме кремния, которые уменьшаются в ряду CH₃→H→Cl→F, оказывают влияние на длину координационной связи Si...N, понижая её ~ от 2.5 до 2.3 Å.

В работе [11] изучена структура 1-хлорсилатрана в кристалле. Координационная связь Si...N имеет длину 2.02 Å, что на несколько десятых ангстрема ниже, чем квантово-химических значений для газовой фазы, так же как и для X=CH₃, F и H. Связь Si-Cl в кристалле при этом заметно длиннее, 2.15 Å.

1. K.A. Lyssenko, A.A. Korlyukov, M.Y. Antipin, S.P. Knyazev, V.N. Kirin, N. V. Alexeev, E.A. Chernyshev, The nature of the intramolecular transannular Si...N interaction in crystalline 1-methylsilatrane, as found from X-ray diffraction data, *Mendeleev Commun.* 10 (2000) 88–90.

2. E.F. Belogolova, V.F. Sidorkin, Correlation among the Gas-Phase, Solution, and Solid-Phase Geometrical and NMR Parameters of Dative Bonds in the Pentacoordinate Silicon Compounds. 1-Substituted Silatranes, *J. Phys. Chem. A.* 117 (2013) 5365–5376.

3. I.F. Shishkov, L. V. Khristenko, F.M. Rudakov, A.B. Golubinskii, L. V. Vilkov, S.S. Karlov, G.S. Zaitseva, S. Samdal, Molecular Structure of Silatrane Determined by Gas Electron Diffraction and Quantum-Mechanical Calculations, *Struct. Chem.* 15 (2004) 11–16.

4. E.F. Belogolova, S.A. Shlykov, A. V. Eroshin, E.P. Doronina, V.F. Sidorkin, The hierarchy of ab initio and DFT methods for describing an intramolecular non-covalent Si...N contact in the silicon compounds using electron diffraction geometries, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 23 (2021) 2762–2774.

5. P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.* 136 (1964).

6. W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.* 140 (1965).

7. C. Møller, M.S. Plesset, Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems, *Phys. Rev.* 46 (1934) 618–622.

8. J. Dillen, A quantum mechanical investigation of the nature of the dative bond in crystalline 1-chlorosilatrane, *J. Phys. Chem. A.* 108 (2004) 4971–4977.

9. S.Ó. Wallevik, R. Bjornsson, Á. Kvaran, S. Jonsdottir, I. Arnason, A. V. Belyakov, T. Kern, K. Hassler, Conformational properties of 1-halogenated-1-silacyclohexanes, C₅H₁₀SiHX (X = Cl, Br, I): Gas electron diffraction, low-temperature NMR, temperature-dependent Raman spectroscopy, and quantum-chemical calculations, *Organometallics.* 32 (2013) 6996–7005.

10. B.A. Shainyan, A. V. Belyakov, Y.F. Sigolaev, A.N. Khramov, E. Kleinpeter, Molecular Structure and Conformational Analysis of 1-Phenyl-1-X-1-Silacyclohexanes (X = F, Cl) by Electron Diffraction, Low-Temperature NMR, and Quantum Chemical Calculations, *J. Org. Chem.* 82 (2017) 461–470.

11. А.А. Кемме, Я.Я. Блейделис, В.А. Пестунович, В.П. Барышок, М.Г. Воронков, Молекулярная структура 1-хлорсилатрана и некоторые особенности строения силатранов, Доклады Академии Наук СССР. 243 (1978) 688–691.

СИЛЬНЫЕ ЭФФЕКТЫ И ПСЕВДОЭФФЕКТЫ ЯНА–ТЕЛЛЕРА В НИЗШИХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЯХ МОЛЕКУЛЫ ТЕТРАФТОРИДА ТАНТАЛА

Наваркин И.С., Васильев О.А., Смирнов А.Н., Соломоник В.Г.

Ивановский государственный химико-технологический университет

Молекулы тетрафторидов ванадия, ниобия и тантала MF_4 ($M = V, Nb, Ta$) относятся к обширному, но мало изученному классу соединений переходных металлов с электронной конфигурацией d^1 атома металла. Известно [1–3], что в основном и первом возбужденном электронных состояниях X^2E и A^2T_2 этих молекул проявляются необычайно сильные эффекты Яна–Теллера (ЯТ), а в молекуле NbF_4 , кроме того, сильный псевдоэффект ЯТ (ПЯТ) ($X^2E + A^2T_2$) $\times t_2$ [3]. Ранее методами CASSCF и CASPT2 мы детально изучили поверхности потенциальной энергии (ППЭ), неадиабатические взаимодействия и вибронную динамику молекул VF_4 [2] и NbF_4 [3] в состояниях X^2E и A^2T_2 . В настоящей работе мы исследовали строение молекулы TaF_4 в электронных состояниях X^2E , A^2T_2 , B^2A_1 и C^2T_2 . Расчеты проведены несколькими методами, в том числе многоконфигурационным методом самосогласованного поля CASSCF; по теории возмущений Релея–Шредингера второго и третьего порядков CASPT2 и CASPT3; многоисходным методом взаимодействующих конфигураций MRCI; методом связанных кластеров CCSD(T), учитывающим однократные, двукратные и, по теории возмущений, трехкратные возбуждения; методом CCSD(T) с непосредственным учетом электронной корреляции – CCSD(T)-F12; релятивистским четырехкомпонентным методом CCSD в пространстве Фока на основе гамильтониана Дирака–Кулона – FS-CCSD. Кроме того, в более высоких приближениях теории электронного строения вещества, чем ранее применявшиеся CASSCF и CASPT2, мы изучили ППЭ состояний X^2E и A^2T_2 молекул VF_4 и NbF_4 . Также впервые были исследованы вышележащие электронные состояния этих молекул.

Таблица 1

Полученные методом CCSD(T)-F12 характеристики ППЭ электронных состояний X^2E и A^2T_2 молекул MF_4 (все величины в $см^{-1}$)

	X^2E			A^2T_2					
	VF_4	NbF_4	TaF_4	VF_4	NbF_4	TaF_4			
$^2A_1, D_{2d}$	$-\epsilon$	409	2306	6525	$^2T_2, T_d$	T_e	10884	12404	11499
$^2B_1, D_{2d}$	h_{JT}	47	1267	5208	$^2B_2, D_{2d}$	$-\epsilon$	3314	5779	5901
$^2A_1, C_{2v}$	$h_{JT/PJT}$			5112	$^2B_1/^2B_2, C_{2v}$	h	997	1806	2660
$^2A_{1g}, D_{4h}$	h_{inv}	14008	6268	3408	$^2A_1, C_{3v}$ (I)	h	2406	4218	-804
					$^2A_1, C_{3v}$ (II)	h			2156

В таблице 1 собраны важнейшие характеристики ППЭ молекул MF_4 в электронных состояниях X^2E и A^2T_2 . Здесь T_e – энергия электронного возбуждения $X^2E \rightarrow A^2T_2$ тетраэдрической (T_d) молекулы; ϵ и h – относительные энергии различных структур молекулы, соответствующих особым точкам на ППЭ. Величины ϵ представляют собой энергии ЯТ/ПЯТ-стабилизации $T_d \rightarrow D_{2d}$ тетраэдрических (T_d) структур в тетрагональные (D_{2d}); эти величины отсчитаны от энергии T_d -конфигурации в соответствующем электронном состоянии. Символами h обозначены энергии альтернативных структур молекулы относительно энергии D_{2d} -минимума на ППЭ рассматриваемого электронного состояния. В состоянии X^2E величины h_{JT} и $h_{JT/PJT}$ – это энергетические барьеры ЯТ-псевдовращения и ЯТ/ПЯТ-перегруппировки соответственно, а величины h_{inv} – это барьеры инверсии тетрагональной D_{2d} -структуры через плоскую квадратную D_{4h} -конфигурацию ($D_{2d} \rightarrow D_{4h} \rightarrow D_{2d}$).

Важной особенностью молекулы TaF_4 является наличие на ППЭ её низшего электронного состояния X^2E набора из шести седловых точек первого порядка, отвечающих

орторомбическим конфигурациям симметрии C_{2v} . Эти особые точки существуют наряду с обычным, вполне ожидаемым стандартной теорией эффекта Яна–Теллера набором особых точек, соответствующих конфигурациям симметрии D_{2d} (три минимума и три седловые точки). Превращение тетраэдрической структуры молекулы в орторомбическую, $T_d \rightarrow C_{2v}$, происходит в результате одновременной деформации тетраэдра вдоль колебательных координат симметрии e и t_2 . Отметим, что в научной литературе орторомбические особые точки на ППЭ электронного состояния E молекул XU_4 до сих пор никем не были описаны. Как показали наши расчеты, в этих точках расположены вершины барьеров внутримолекулярных перегруппировок из одного тетрагонального минимума в другой: $D_{2d} \rightarrow C_{2v} \rightarrow D_{2d}$. В отличие от VF_4 и NbF_4 , у молекулы TaF_4 такая перегруппировка оказалась энергетически более выгодной, чем внутримолекулярная перегруппировка, называемая «янтеллеровским псевдовращением» и протекающая через седловую точку ППЭ, соответствующую тетрагональной конфигурации: D_{2d} (минимум) $\rightarrow D_{2d}$ (вершина седловины) $\rightarrow D_{2d}$ (минимум). В стандартной теории эффекта ЯТ это псевдовращение до сих пор было принято считать единственным возможным типом нежестких перегруппировок ядер в молекулах типа XU_4 , находящихся при тетраэдрической конфигурации ядер в орбитально-вырожденном электронном состоянии симметрии E . Однако наиболее примечательным является вытекающий из результатов наших расчетов вывод о том, что у молекулы TaF_4 , находящейся в основном электронном состоянии, самому низкому барьеру перегруппировки ядер из одного тетрагонального D_{2d} -минимума в другой соответствует плоская квадратная D_{4h} -структура.

Особые точки на ППЭ состояния X^2E молекулы TaF_4 , отвечающие тетрагональным D_{2d} -структурам – точка минимума (симметрия электронного состояния 2A_1) и вершина барьера ЯТ псевдовращения (2B_1), – а также вершина барьера инверсионной перегруппировки ядер, протекающей через плоскую квадратную D_{4h} -структуру (${}^2A_{1g}$), видны на сечениях ППЭ этого состояния вдоль колебательной координаты S_{2a} , представленных на рис. 1.

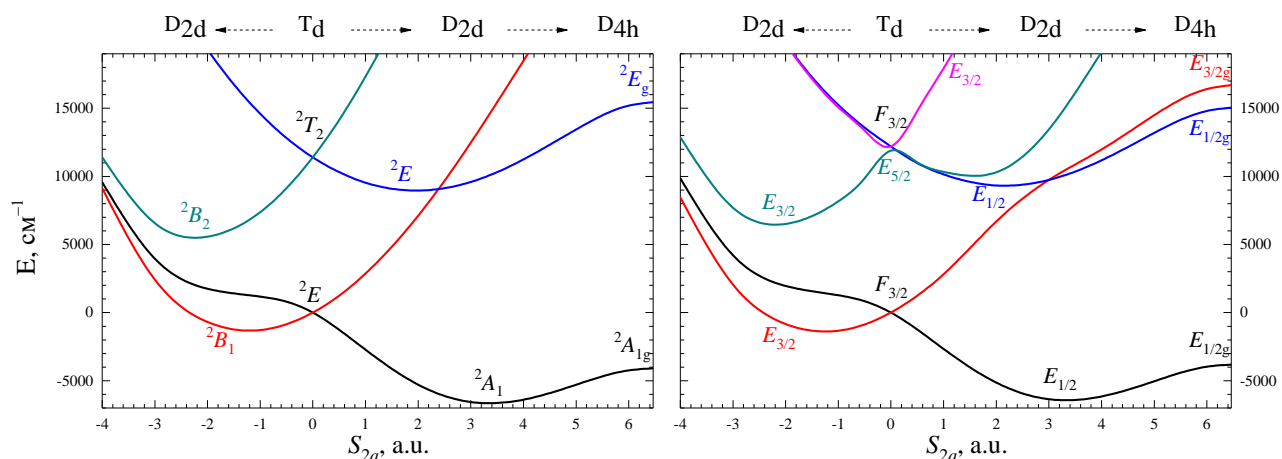


Рис. 1. Сечения ППЭ электронных состояний X^2E и A^2T_2 молекулы TaF_4 вдоль деформационной координаты $S_{2a}(e)$, рассчитанные методом FS-CCSD без учета (слева) и с учетом (справа) спин-орбитального взаимодействия.

На ППЭ электронного состояния A^2T_2 молекулы TaF_4 существуют четыре группы особых точек, которым соответствуют четыре типа структур, а именно тетрагональные (D_{2d} , 2B_2) структуры, орторомбические (C_{2v} , ${}^2B_2/{}^2B_1$) структуры, и два типа тригональных (C_{3v} , 2A_1) структур, обозначенных символами (I) и (II) в таблице 1. Валентные углы F–Ta–F, образованные связью Ta–F, лежащей на оси симметрии третьего порядка, и тремя другими связями Ta–F, равны 93.5° у структур C_{3v} (I), и 123.2° у структур C_{3v} (II). Орторомбические C_{2v} -структуры у молекулы TaF_4 , как и у NbF_4 , соответствуют седловым точкам второго порядка, тогда как у молекулы VF_4 этим структурам отвечают седловые точки первого

порядка. У молекулы TaF₄, так же как у VF₄ и NbF₄, тетрагональным D_{2d}-структурам соответствуют точки минимумов на ППЭ. Однако, в отличие от VF₄ и NbF₄, у молекулы TaF₄ тетрагональная структура не является единственным типом стабильных структур, порожденных электронным состоянием A²T₂, поскольку тригональные структуры C_{3v}(I) и C_{3v}(II) тоже соответствуют точкам минимумов на ППЭ этого состояния. Более того, C_{3v}(I)-структуры молекулы TaF₄ более стабильны, чем D_{2d}-тетрагональные. На ППЭ электронных состояний A²T₂ молекул VF₄ и NbF₄ существует единственный тип «тригональных» особых точек, которые являются седловыми точками второго порядка, а не точками минимумов.

Результаты высокоточных, эталонных CCSD(T)-F12-расчетов численных характеристик ППЭ электронных состояний X²E и A²T₂ были использованы нами для анализа точности результатов расчетов в менее высоких теоретических приближениях. Анализ показал высокую точность методов FS-CCSD, MRCI и CASPT3: ошибки не превышают 200–300 см⁻¹. Методы CASSCF и CASPT2 гораздо менее точны, а в ряде случаев приводят к качественно неверным выводам о характере ППЭ. Например, CASSCF- и CASPT2-расчеты молекулы TaF₄ ошибочно предсказывают меньшую стабильность тригональных структур по сравнению с тетрагональными в состоянии A²T₂, а также помещают орторомбические седловые точки (C_{2v}, ²A₁) на ППЭ состоянии X²E не ниже, а гораздо выше тетрагональных седловых точек (²B₁, D_{2d}).

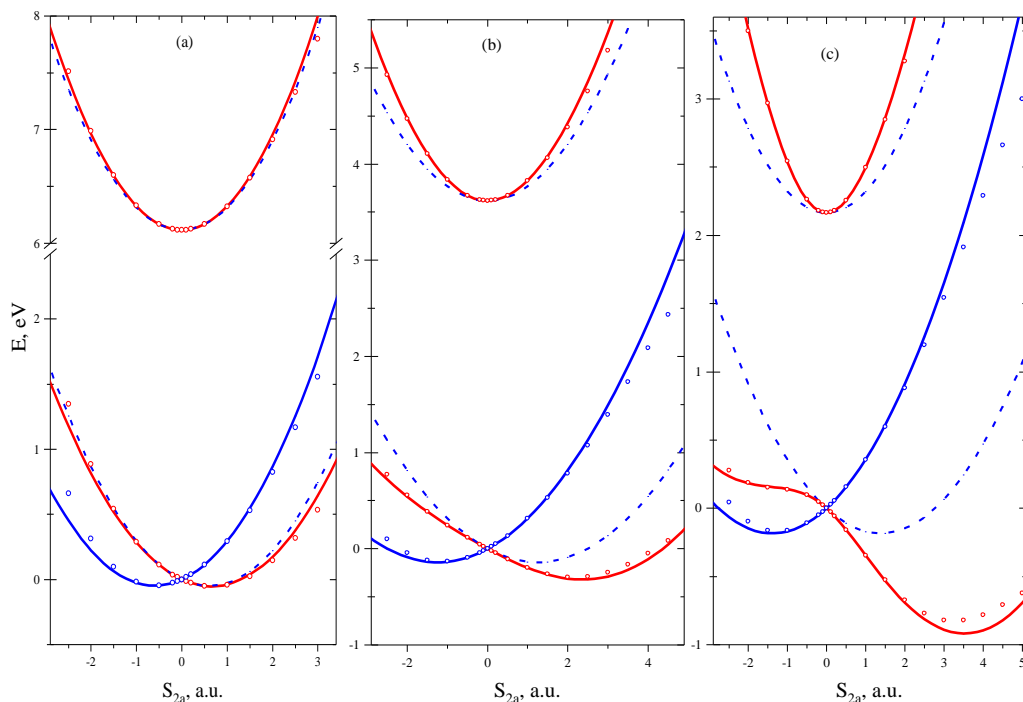


Рис. 2. Сечения ППЭ электронных состояний X²E и B²A₁ молекул VF₄ (a), NbF₄ (b) и TaF₄ (c) вдоль координаты S_{2a}. Энергии, рассчитанные методом CASPT3, показаны точками; собственные значения гамильтониана (E + A₁) × e без учета и с учетом псевдоэффекта ЯТ показаны пунктирными и сплошными линиями соответственно.

Верхние листы ян-теллеровских поверхностей потенциальной энергии основных состояний X²E рассматриваемых в нашей работе молекул пересекаются с низшими листами ЯТ ППЭ возбужденных состояний A²T₂, образуя многомерные «швы» конических пересечений потенциальных поверхностей X²E/A²T₂. Наличие этих пересечений приводит к существенному усложнению топологии ППЭ. Например, вследствие близости орторомбических (C_{2v}) особых точек на ППЭ состоянии A²T₂ молекул NbF₄ и TaF₄ к шву конических пересечений X²E/A²T₂, эти особые точки являются седловыми точками не

первого, а второго порядка. Важнейшей особенностью молекул NbF_4 и TaF_4 , определяющей их фотохимическое поведение, является близость швов конических пересечений X^2E/A^2T_2 этих молекул к глобальным минимумам на ППЭ состояний A^2T_2 . Численный поиск точек конических пересечений с минимальной энергией (MECI, minimum energy conical intersection), выполненный нами методом FS-CCSD, показал, что в молекуле TaF_4 точка MECI X^2E/A^2T_2 соответствует ядерной конфигурации симметрии C_{3v} и расположена всего лишь на 180 см^{-1} выше тригонального глобального минимума на ППЭ состояния A^2T_2 . В отличие от TaF_4 , у молекул VF_4 и NbF_4 MECI X^2E/A^2T_2 соответствуют не тригональным (C_{3v}), а тетрагональным (D_{2d}) конфигурациям ядер. Точка MECI X^2E/A^2T_2 в молекуле NbF_4 находится выше минимума ППЭ состояния A^2T_2 лишь на 208 см^{-1} (FS-CCSD), 62 см^{-1} (CASPT2), а в приближении CASSCF практически совпадает с точкой минимума ППЭ A^2T_2 . Как показано в нашей предыдущей работе [3], вследствие близости MECI X^2E/A^2T_2 молекулы NbF_4 к минимуму ППЭ состояния A^2T_2 происходит чрезвычайно быстрая, фемтосекундная безызлучательная релаксация возбужденного состояния A^2T_2 в основное состояние. Представленные выше результаты показывают, что безызлучательная релаксация состояния A^2T_2 должна быть характерна и для молекулы TaF_4 , причем протекать она будет еще быстрее, чем у молекулы NbF_4 .

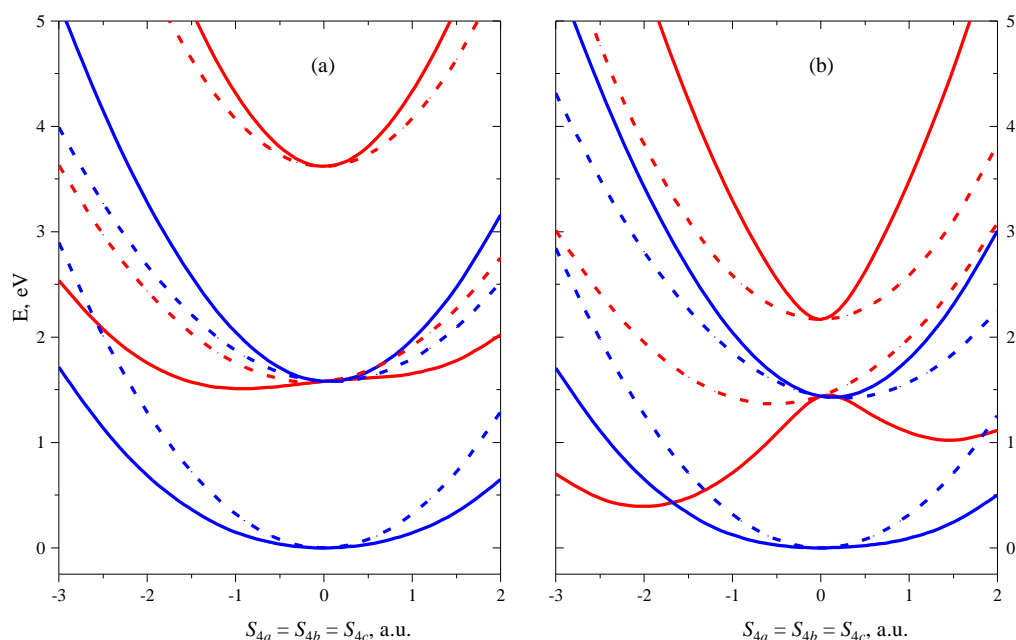


Рис. 3. Сечения ППЭ электронных состояний X^2E , A^2T_2 и B^2A_1 молекул NbF_4 (а) и TaF_4 (б) вдоль координат $S_{4a} = S_{4b} = S_{4c}$ симметрии t_2 , описывающие превращение тетраэдрических конфигураций молекул в тригональные: $T_d \rightarrow C_{3v}$. Сплошными и пунктирными линиями показаны собственные значения вибронного ЯТ/ПЯТ гамильтониана $(E + T_2 + A_1) \times t_2$, построенного, соответственно, с учетом и без учета псевдо-ян-теллеровских взаимодействий $X^2E - A^2T_2$ и $A^2T_2 - B^2A_1$.

Выполненное нами исследование высоколежащих электронных состояний показало, что вторым возбужденным электронным состоянием молекулы TaF_4 является состояние B^2A_1 . Оно может вступать в псевдо-ян-теллеровское взаимодействие с состояниями X^2E и A^2T_2 по колебательным модам e и t_2 соответственно: $(E + A_1) \times e$ и $(T_2 + A_1) \times t_2$. Вследствие резкого убывания энергии возбуждения состояния B^2A_1 при переходе вдоль ряда молекул $\text{VF}_4 \rightarrow \text{NbF}_4 \rightarrow \text{TaF}_4$ [$\Delta E(B^2A_1 - X^2E) = 55400 \rightarrow 27500 \rightarrow 17100 \text{ см}^{-1}$], сопровождающегося приближением состояния B^2A_1 к состоянию A^2T_2 [$\Delta E(B^2A_1 - A^2T_2) = 44500 \rightarrow 15100 \rightarrow 5600 \text{ см}^{-1}$], ПЯТ-эффекты в этом ряду молекул резко усиливаются. Для количественной оценки силы псевдоэффектов ЯТ нами были построены и в приближении CASPT3 параметризованы

линейные вибронные гамильтонианы $(E + A_1) \times e$ и $(E + T_2 + A_1) \times t_2$ молекул VF_4 , NbF_4 и TaF_4 . Результаты этого моделирования, представленные на рисунках 2 и 3, демонстрируют особенно важную роль псевдоэффектов ЯТ в молекулах NbF_4 и TaF_4 : ПЯТ-эффекты ответственны за резкий рост энергии стабилизации $T_d \rightarrow D_{2d}$ состояния X^2E в ряду $\text{VF}_4 \rightarrow \text{NbF}_4 \rightarrow \text{TaF}_4$ (см. табл. 1 и рис. 2), и за появление тригональных минимумов на ППЭ электронного состояния A^2T_2 молекулы TaF_4 (рис. 3).

Таблица 2

Частоты гармонических колебаний, $\omega_i - \text{см}^{-1}$, спин-орбитальные поправки, $\Delta_{\text{SO}}\omega_i - \text{см}^{-1}$, наангармонические поправки, $\Delta_{\text{anh}}v_i - \text{см}^{-1}$, итоговые частоты фундаментальных колебательных переходов, $v_i - \text{см}^{-1}$, и их интенсивности в ИК-спектре, $A_i - \text{км/моль}$

	NbF_4					TaF_4					
	ω_i	$\Delta_{\text{SO}}\omega_i$	$\Delta_{\text{anh}}v_i$	v_i	A_i	ω_i	$\Delta_{\text{SO}}\omega_i$	$\Delta_{\text{anh}}v_i$	v_i	A_i	
a_1	ω_1	697.7	-0.1	-5.3	692.3	716.1	-2.7	-5.6	707.8		
	ω_2	143.4	0.0	-2.1	141.3	154.4	0.4	-2.8	152.0		
b_1	ω_3	196.3	-0.3	-1.7	194.3	240.2	-1.4	-0.8	238.0		
b_2	ω_4	660.4	-0.1	-5.9	654.4	672.3	-1.0	-6.2	665.1	55	
	ω_5	168.8	-0.2	-1.0	167.6	25	156.6	-1.0	-1.2	154.4	8
e	ω_6	717.3	0.1	-7.3	710.1	511	682.4	0.0	-6.0	676.4	426
	ω_7	166.3	-0.2	0.4	166.5	42	170.2	-1.6	0.2	168.8	41

Очень сильная $T_d \rightarrow D_{2d}$ стабилизация основных электронных состояний молекул NbF_4 и TaF_4 и высокие энергетические барьеры внутримолекулярных перегруппировок h_{JT} , $h_{\text{JT/PT}}$ и h_{inv} (табл. 1) позволяют описать энергетический спектр этих молекул в приближении Борна–Оппенгеймера. Рассчитанные методом CCSD(T)-F12 частоты колебаний и интенсивности в ИК-спектре молекул NbF_4 и TaF_4 представлены в таблице 2. Спин-орбитальные поправки к частотам $\Delta_{\text{SO}}\omega_i$ были вычислены методом FS-CCSD. Поправки на ангармоничность колебаний $\Delta_{\text{anh}}v_i$ были найдены с применением колебательной теории возмущений второго порядка. Теоретический ИК-спектр молекулы TaF_4 может быть сопоставлен с результатами исследований ИК-спектров поглощения молекул, существующих при высоких температурах в газовой фазе системы тантал–фтор, методом изоляции этих молекул в кристаллических матрицах из атомов аргона [4]. Полоса поглощения, наблюдаемая в ИК-спектре при 682 см^{-1} , была отнесена авторами работы [4] к валентному колебанию молекулы TaF_4 . Результаты наших расчетов не подтверждают такое отнесение этой полосы. Предсказанная нашими расчетами наиболее интенсивная в ИК-спектре молекулы TaF_4 частота валентного колебания $\nu_6(e) = 676 \text{ см}^{-1}$ оказалась не выше, а *ниже* частоты 682 см^{-1} , зафиксированной в аргоновой матрице в работе [4]. Отнесение полосы 682 см^{-1} к молекуле TaF_4 противоречит хорошо известному из опыта факту: взаимодействие молекул фторидов металлов с матрицами из атомов инертных газов всегда приводит к «красному» матричному сдвигу частот валентных колебаний этих молекул, т.е. к их сдвигу в сторону меньших частот, в длинноволновую область спектра.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FZZW-2020-0007).

1. Solomonik V.G., Pogrebnyaya T.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2001. V. 46, N 12. P. 1851–1857.
2. Nandipati K.R., Vasilyev O.A., Navarkin I.S., Solomonik V.G., Domcke W. // J. Chem. Phys. 2020. V. 152, N 9. 094304.
3. Vasilyev O.A., Nandipati K.R., Navarkin I.S., Solomonik V.G., Domcke W. // J. Chem. Phys. 2021. V. 154, N 12. 123305.
4. Osin S.B., Davlyatshin D.I., Ogden J.S. // Russ. J. Phys. Chem. 2001. V. 7, N 8. P. 1312–1318.

АНАЛИЗ МЕХАНИЗМОВ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АМИНОКИСЛОТ ИЗ СОСТАВА БЕЛКОВЫХ СТРУКТУР TNF И ИММУНОГЛОБУЛИНА В ХОДЕ МЕЧЕНИЯ КРАСИТЕЛЕМ ЦИАНИНОМ 7

Наумов А.А., Пластун И.Л.

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.

Фактор некроза опухоли (TNF) - это белок, который вырабатывается клетками крови при опухолях и воспалении. Его главной особенностью является способность вызывать повреждение опухолевых клеток и замедлять деление опухолевых клеток, кроме того, он обладает широким противовоспалительным спектром действий, обеспечивая иммунную защиту организма [1]. Фактор некроза опухоли относится к цитокинам. В организме он выполняет характерные для этой группы соединений функции: усиливает воспаление, активизирует иммунную защиту, оказывает цитотоксическое действие, участвует в процессах кроветворения, передает информацию между основными системами организма.

Терапия с использованием иммунодепрессанта этанерцепт (энбрел) широко применяется в клиническом лечении различных воспалительных и аутоиммунных заболеваний. Основа этого препарата – молекулярный комплекс TNF β с иммуноглобулином. Было выявлено, что структура комплекса TNF β с TNF человека массой 55 кДа отражает состояние активированного рецептора TNF на поверхности клетки [1]. Основной молекулярный механизм действия этанерцепта сводится к супрамолекулярному взаимодействию аминокислот TNF β с иммуноглобулином с образованием достаточно устойчивого молекулярного комплекса, что приводит к нейтрализации действия TNF на организм и подавлению иммунного ответа [2]. Важным моментом в исследовании терапии этанерцептом является изучение его транспорта по организму *in vivo*, что может помочь выявить наиболее активные зоны взаимодействия и оптимизировать условия доставки лекарства. Традиционно фармакокинетику лекарственных препаратов *in vivo* исследуют на основе мечения белков сильно флуоресцирующими веществами с последующим изучением флуоресценции, причём одним из наиболее часто используемых флуорофоров является краситель цианин 7. Однако, если мечение цианином 7 будет приводить к ослаблению взаимодействия TNF и иммуноглобулина, данный флуорофор использовать крайне нежелательно, поскольку его наличие ослабит лечебный эффект.

Аналізу влияния цианина 7 на степень взаимодействия TNF и иммуноглобулина посвящено представленное ниже исследование.

Как известно (см., например, [3]) в водородном связывании белков принимают участие азотсодержащие аминокислоты: лизин, лейцин, глутамин, серин и пролин. Нами были рассмотрены различные пары аминокислот, принимающие участие в водородном связывании как со стороны TNF, так и со стороны иммуноглобулина.

Возможные варианты присоединения аминокислот были взяты из работы [2], где подробно рассматривается кристаллическая структура молекулярного комплекса TNF β с рецептором иммуноглобулина человека.

Методами молекулярного моделирования на основе теории функционала плотности (ТФП) [4] с функционалом B3LYP [4] и базисным набором 6-31G(d) были рассчитаны структуры и ИК спектры различных вариантов молекулярных комплексов цианина 7 с парами аминокислот. Степень межмолекулярного взаимодействия определялась параметрами водородных связей, образующихся между взаимодействующими веществами. Сила образовавшихся водородных связей оценивалась по длине водородного мостика и сдвигу частоты валентных колебаний O-H и N-H связей в ИК спектрах молекулярного комплекса относительно ИК спектров отдельных молекул.

Рассмотрим влияние цианина 7 на водородное связывание в двух парах аминокислот: лизин-лизин и лизин-пролин.

На рисунке 1 представлена рассчитанная структура и ИК спектр цианина 7. В данной структуре отсутствуют активные точки для образования водородных связей: как видно из рисунка 1, в спектре на частотах в области 3000 см^{-1} проявляются только колебания связей –СН групп, не играющих существенной роли в водородном связывании.

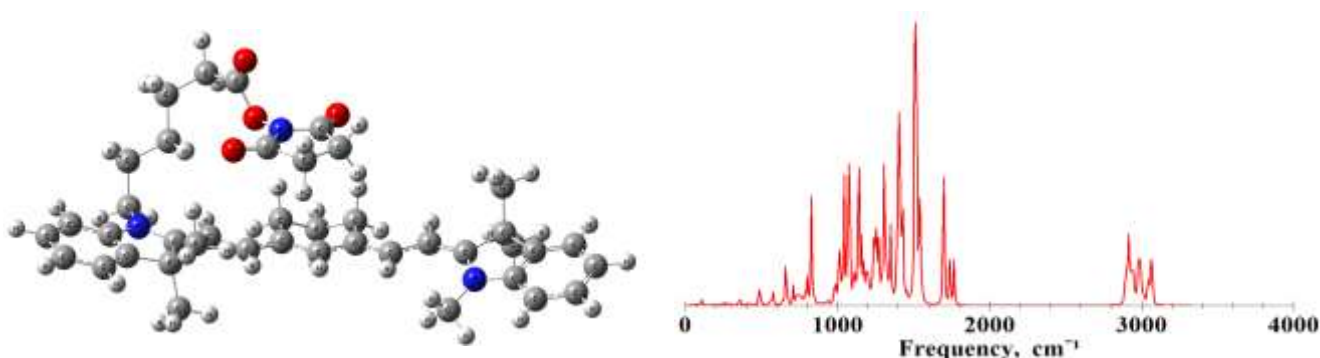


Рис. 1 Рассчитанная структура и ИК спектр молекулы цианина 7

На рисунке 2 представлена рассчитанные структуры и ИК спектры лизина (рис.2а) и пролина (рис.2б). В спектре лизина валентные колебания связей с участием -NH и -OH групп проявляются на частотах 3303 см^{-1} (рисунок 2а №1), 3326 см^{-1} (рисунок 2а №2) и 3518 см^{-1} (рисунок 2а №3) что соответствует высокочастотной области спектра. В спектре пролина валентные колебания связей с участием -NH и -OH групп проявляются на частотах 3380 см^{-1} (рисунок 2б №1) 3518 см^{-1} (рисунок 2б №2)

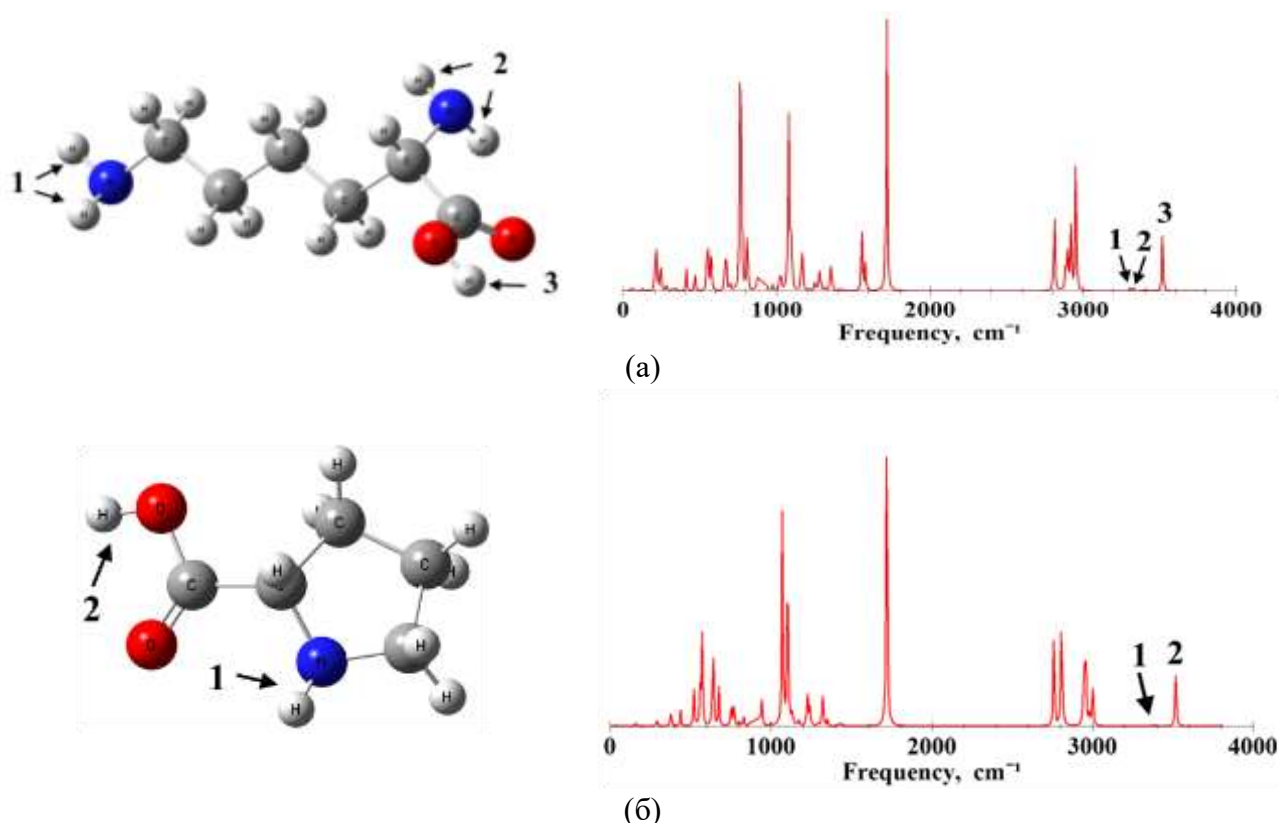


Рис. 2 Рассчитанные структуры и ИК спектры молекулы лизина (а) и пролина (б)

На рисунке 3 представлены рассчитанные структуры и ИК спектры молекулярных комплексов лизин-лизин (а) и лизин-пролин (б), вычисленные параметры водородных связей представлены в таблице 1. Как в комплексе лизин-лизин, так и в комплексе лизин - пролин валентные колебания связей -ОН групп проявляются на частоте 3247 см^{-1} (рисунок 3а,б №1),

а колебания связей -NH групп проявляются на частоте 3299 см^{-1} (рисунок 3а,б №2), причём водородная связь, образуемая через -NH группу, существенно слабее. В таблице 1 приведены рассчитанные параметры водородных связей для исследуемых комплексов.

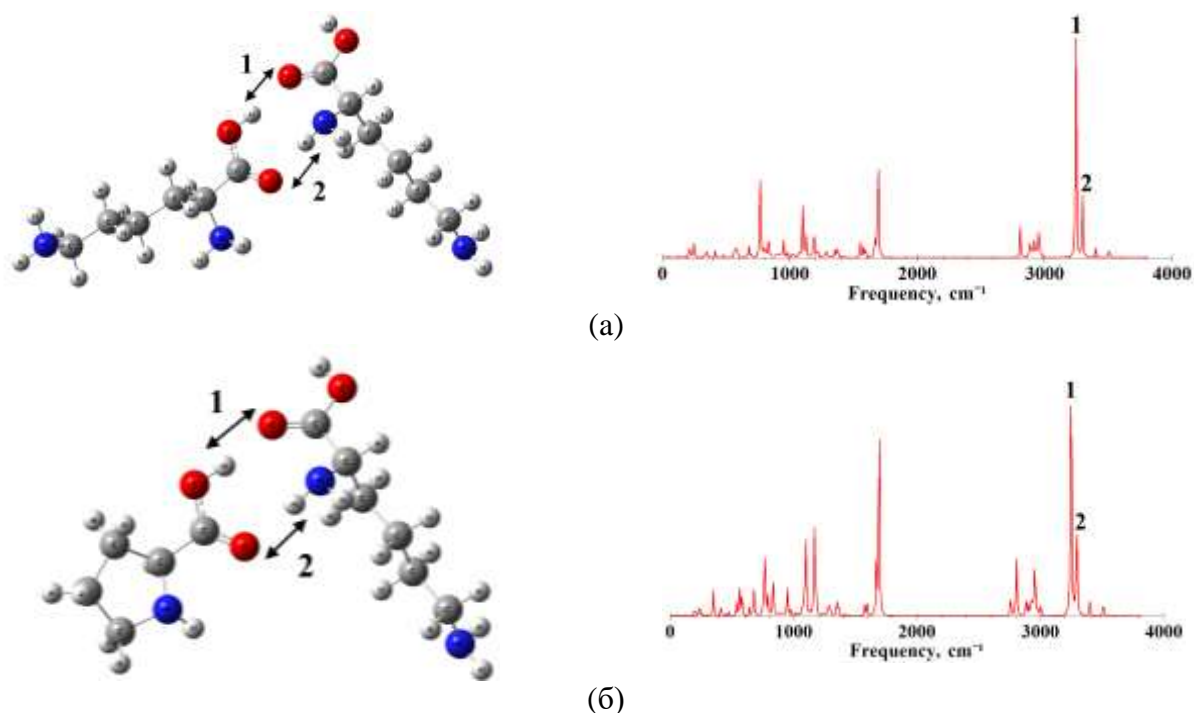


Рис. 3 Рассчитанные структуры и ИК спектры молекулярных комплексов лизин-лизин (а) и лизин-пролин (б)

Таблица 1

Рассчитанные параметры водородных связей молекулярных комплексов лизин-лизин и лизин-пролин

Тип комплекса/ номер связи	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 $-\Delta H$, kkal/mol	Интенсивность I _{IR} , km/mol
Лизин-Лизин/1	O-H...O	1.77	2.75	3247	271	4.55	1263
Лизин-Лизин/2	N-H...O	2.08	3.09	3299	27	1.08	324
Лизин-Пролин/1	O-H...O	1.78	2.75	3247	271	4.55	1081
Лизин-Пролин/2	N-H...O	2.06	3.08	3299	27	1.08	370

Таблица 2

Рассчитанные параметры водородных связей молекулярных комплексов цианин 7-лизин-лизин и цианин 7-лизин-пролин

Тип комплекса/ номер связи	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 $-\Delta H$, kkal/mol	Интенсивность I _{IR} , km/mol
Лизин-Лизин/1	O-H...O	1.81	2.80	3187	331	5.11	1209
Лизин-Лизин/2	O-H...O	1.76	2.69	3264	254	4.38	1421
Лизин-Лизин/3	N-H...O	2.11	3.10	3299	27	1.08	194
Лизин-Пролин/1	O-H...O	1.74	2.71	3170	348	5.26	1973
Лизин-Пролин/2	O-H...O	1.76	2.75	3204	314	4.96	1331
Лизин-Пролин/3	N-H...O	2.08	3.10	3299	27	1	224

На рисунке 4 демонстрируются рассчитанные структуры и ИК спектры молекулярных комплексов цианин 7 – лизин – лизин и цианин 7 – лизин – пролин, составленные путём

добавления цианина 7 к ранее рассмотренным парным комплексам аминокислот. Вычисленные параметры водородных связей представлены в таблице 2.

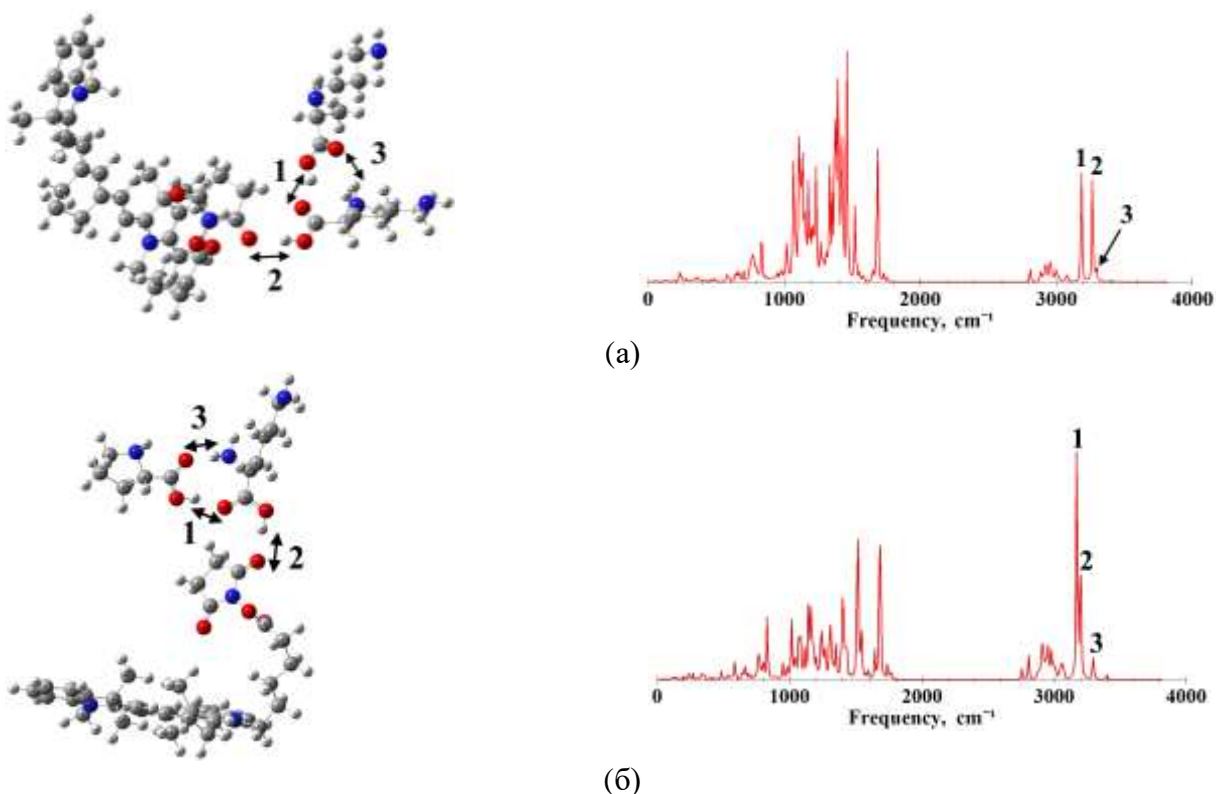


Рис. 4 Рассчитанные структуры и ИК спектры молекулярных комплексов цианин 7 – лизин - лизин (а) и цианин 7 – лизин - пролин (б)

В результате расчётов было обнаружено, что как в молекулярном комплексе цианин 7-лизин-лизин (рисунок 4а), так и в комплексе цианин 7-лизин-пролин (рисунок 4б) сохраняется по две связи средней силы и одна слабая, которые проявлялись и в комплексах без цианина (см. таблицу 2). Необходимо отметить, что и в том, и в другом случае наблюдается расщепление и сдвиг спектральной линии, соответствующей 3247 cm^{-1} , сопровождающееся существенным увеличением энергии связи и интенсивности спектрального пика. Это говорит о том, что присоединение красителя цианин 7 не только не нарушает взаимодействие аминокислот в белковых структурах TNF и иммуноглобулина, но и даже усиливает его. Аналогичные результаты были получены и для других пар взаимодействующих аминокислот из состава TNF и иммуноглобулина.

Полученный результат свидетельствует о том, что мечение этанерцепта красителем цианин 7 не влияет на водородное связывание белковых структур из состава этанерцепта, и, следовательно, не ухудшает фармакологические свойства этого препарата. Следовательно, цианин 7 может быть использован в ходе дальнейшего изучения фармакокинетики этанерцепта.

1. Aggarwal, B. Signalling pathways of the TNF superfamily: a double-edged sword. //Nat Rev Immunol 3, 745–756 (2003).

2. Banner D.W., D'Arcy A., Janes W., Gentz R., Schoenfeld H.-J., Broger C., Loetscher H., Lesslauer W. Crystal structure of the soluble human 55 kd TNF receptor-human TNF β complex: Implications for TNF receptor activation, //Cell, Vol. 73, Issue 3, 993, 431-445.

3. Нельсон Д., Кокс М. Основы биохимии Ленинджера: в 3 т. - М.: Лаборатория знаний, 2020. Т. 1. - 693 с.

4. Попл Дж. А. Квантово-химические модели // Успехи физических наук. 2002. Т. 172, No 3. С. 349–356.

АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА, ОБРАЗОВАННЫЕ ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ H₂O₂ В ПРИСУТСТВИИ НАНОКЛАСТЕРОВ ЗОЛОТА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ГЛУТАТИОНОМ

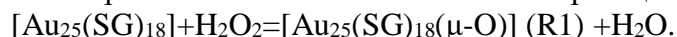
Никитенко Н.Г.¹, Шестаков А.Ф.^{1,2}

¹ Институт проблем химической физики РАН

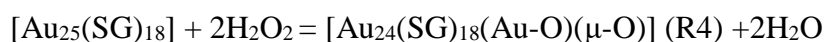
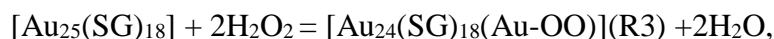
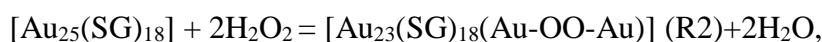
² МГУ им. М.В. Ломоносова

Ранее экспериментально была изучена система [1], в которой окисляется CH₄ в мягких условиях до CH₃OH и CH₃OOH в присутствии кластера золота, стабилизированного глутатионом, и кислорода воздуха в водной среде; также показано, что при добавлении H₂O₂ значительно повышается выход CH₃OH и возрастает селективность. Структура активных центров и механизмы реакций в этой системе неизвестны. В данной работе теоретически изучены строение и процессы образования кислородсодержащих центров, которые возникают при разложении H₂O₂ в системе с тиолатным кластером золота и могут участвовать в реакциях окисления метана.

Структура глутатионового кластера [Au₂₅(SG)₁₈] изучена экспериментально [2-3]. Показано, что при нагревании шесть глутатионовых лигандов (SG) отрываются с образованием метастабильной формы кластера с составом [Au₂₅(SG)₁₂]. В качестве модельного реагирующего кластера нами рассматривался [Au₂₅(SCH₃)₁₂], который получен заменой SG-групп на более простые группы SCH₃. (Рисунок 1, структура R). В качестве активного центра выбраны два связанных между собой за счет ауофильного взаимодействия атома Au «скобки» [-(SCH₃)-Au-Au-(SCH₃)-] на поверхности кластера, межъядерное расстояние между которыми равно 2.69 Å. Проведено квантово-химическое моделирование взаимодействия H₂O₂ и (H₂O₂)₂ с [Au₂₅(SCH₃)₁₂]. Энергия связывания ассоциата (H₂O₂)₂ равна 18.0 ккал/моль. Структуры конечных продуктов этих реакций – монооксигенированный нанокластер R1, пероксокластер R2, супероксидный кластер R3 и бис-оксокластер R4 приведены на рисунке 1. Кластер R1 содержит один (μ-O)-атом и образуется с понижением энергии системы на 43.7 ккал/моль в реакции:



Кластеры R2, R3, R4 заметно отличаются по строению. Кластеры R2 и R3 содержат дигапто и моногапто координированную пероксогруппу, в которых сохраняется связь O-O и образуются две и одна Au-O-связи соответственно. Кластер R4 имеет мостиковый атом кислорода и терминальную оксо-группу. В реакциях:



изменение энергии при образовании R2, R3, R4 составило -100.7, -54.7 и -40.7 ккал/моль соответственно. Активационные барьеры во всех рассмотренных процессах невысокие и не превышают 10 ккал/моль.

Вероятно, кластеры с двумя атомами O могут образовываться и при адсорбции молекулы кислорода на исходном кластере [Au₂₅(SG)₁₈]. Рассчитанное изменение энергии при отрыве триплетной молекулы O₂ от кластеров R2, R3, R4 составило +49.0, +3.0 и -11.0 ккал/моль соответственно.

Наиболее вероятно, что в системе образуются активные кластеры по типу R3 и R4. Рассмотрен один из возможных маршрутов взаимодействия метана с участием кластера R4 с образованием кластера [Au₂₅(SCH₃)₁₂(μ-OH)(OCH₃)] (структура P на рисунке 1). Изменение энергии для этой реакции составило -62.3 ккал/моль.

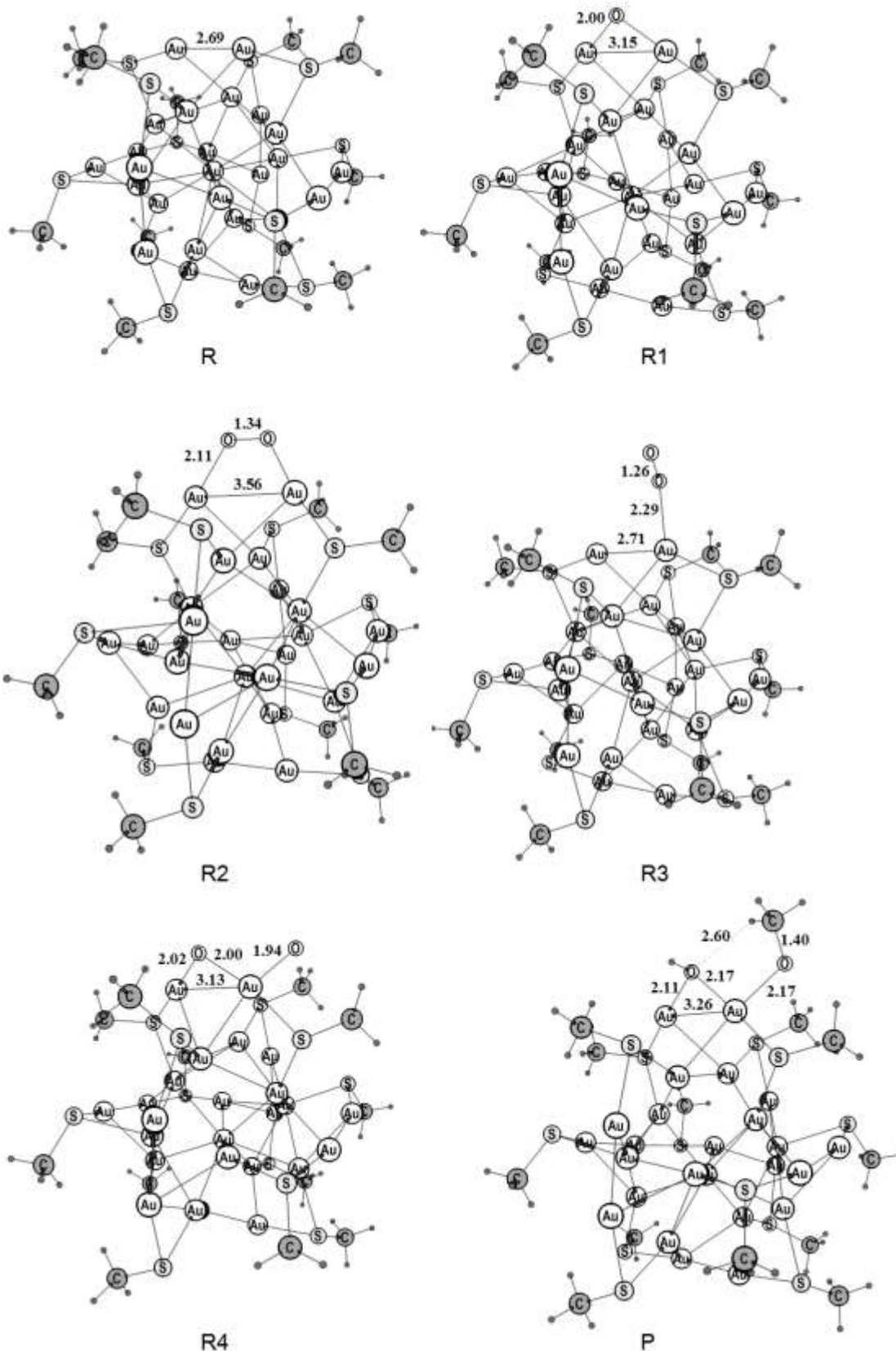


Рис. 1. Структура исходного кластера – R; кислородсодержащих кластеров – R1, R2, R3, R4; продукта взаимодействия с метаном –P.

Для оптимизации геометрии кластеров использовался метод функционала плотности PBE [4] с расширенным базисным набором для псевдопотенциала SBK [5,6] в программе «Природа».

Расчеты выполнены с использованием вычислительных возможностей Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН.

Работа выполнена по госзаданию, № Госрегистрации АААА-А19-119071190045-0.

1. Голованова С.А., Садков А.П., Шестаков А.Ф. Влияние кислорода на окисление метана до метанола пероксидом водорода в присутствии стабилизированных глутатиономнанокластеров золота // Кинетика и катализ. 2020, Т. 61. № 5. С. 664-674.

2. WuZ.K., JinR.C. StabilityoftheTwoAu-SBindingModesinAu-25(SG)(18) Nanoclusters Probed by NMR and Optical Spectroscopy// ACSNano. 2009. V. 3. №7.P. 2036-2042.

3. WuZ.W., GayathriC., GilR.R., JinR.C. ProbingtheStructureandChargeStateofGlutathione-CappedAu-25(SG)(18) ClustersbyNMRandMassSpectrometry // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. №18. P. 6535-6542.

4. PerdewJ.P., BurkeK., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865-3868.

5.StevensW.J., BashH., Krauss M. Compact effective potentials and efficient shared-exponent basis sets for the first- and second-row atoms // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. №12. P. 6026-6033.

6.StevensW.J., KraussM., BashH., Jasien P.G. Relativistic compact effective potentials and efficient, shared-exponent basis sets for third-, forth-, and fifth-row atoms // Can. J. Chem. 1992. V. 70. P. 612-630.

РАДИКАЛЫ И ДИМЕРЫ КОНИФЕРИЛОВОГО СПИРТА: РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ СВЯЗЫВАНИЯ И ПОСТРОЕНИЕ КАРТ МОЛЕКУЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА МЕТОДОМ DFT

Одинцова Е.Г.¹, Кириллова А.М.^{1,2}, Болвинова Д.А.³, Богдан К.В.⁴, Петренко В.Е.¹,
Богдан Т.В.⁴

¹ ФГБУН Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН

² ФГБОУ ВО Ивановский государственный химико-технологический университет

³ ФГБОУ ВО Ивановский государственный университет

⁴ ФГБОУ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Лигнин – сложный трехмерный сетчатый полимер, являющийся важнейшим компонентом растений. Благодаря своей доступности и обилию активных функциональных групп лигнин рассматривается как идеальное исходное сырье для промышленного производства разнообразных продуктов: фенольных и эпоксидных смол, клеев, полиолефинов, связующих веществ и др., а также для получения биотоплива. Кониферилловый спирт (КС) (рисунок 1) является одним из трех монолигнолов – мономерных звеньев природного полимера лигнина.

Существуют разные модели для последующих стадий полимеризации [1]. Начальным этапом полимеризации лигнина считается дегидрирование фенольных гидроксигрупп в монолигнолах и образование радикальных форм (рисунок 1), что проходит под действием ферментов пероксидазы и лакказы в растениях. Следующим шагом является объединение радикалов в димеры, тримеры, тетрамеры и т.д. (т.е. реализуется каскадный механизм полимеризации).

Таким образом, для понимания путей образования лигнина первым шагом является изучение димеризации монолигнолов. В литературе приведены результаты квантово-химических расчетов монолигнолов и их димеров [2] с целью установления, с одной стороны, механизма образования полимерной молекулы, а с другой стороны, направлены на поиски эффективных путей ее деполимеризации [3,4].

В настоящей работе представлены результаты квантово-химических расчетов геометрии, энергии и молекулярного электростатического потенциала трех радикалов и образуемых ими димеров КС. Оригинальность предложенного нами подхода состоит в построении карт МЭП для выявления наиболее реакционноспособных сайтов, по которым может происходить дальнейшее присоединение димеров и мономеров с образованием полимерной молекулы лигнина.

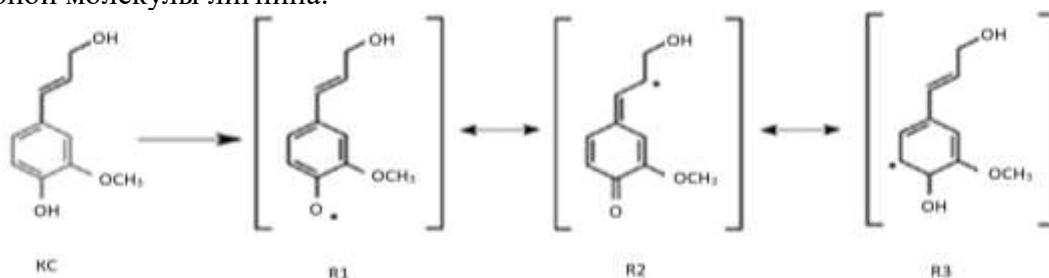


Рис.1. Образование радикальных форм молекулы кониферилового спирта.

Радикал R1 образуется в результате отщепления атома водорода гидроксильной группы фенольного фрагмента. Свободный электрон находится на атоме кислорода. Наблюдается перераспределение электронной плотности вследствие наличия сопряжения между свободным электроном атома кислорода и электронами бензольного кольца, а также между двойной связью в пропиловом фрагменте и бензольным кольцом. Радикал R2 – в результате удаления атома водорода метиленовой группы в пропиловом фрагменте. Радикал R3 – в

результате удаления атома водорода бензольного кольца в орто-положении к гидроксильной группе.

Для системы, состоящей из двух молекул КС или их соответствующих радикалов, наиболее возможными связями являются β -O-4', β -5' и β - β '.

На рисунке 2 представлены три возможные схемы образования димеров из радикальных форм КС.

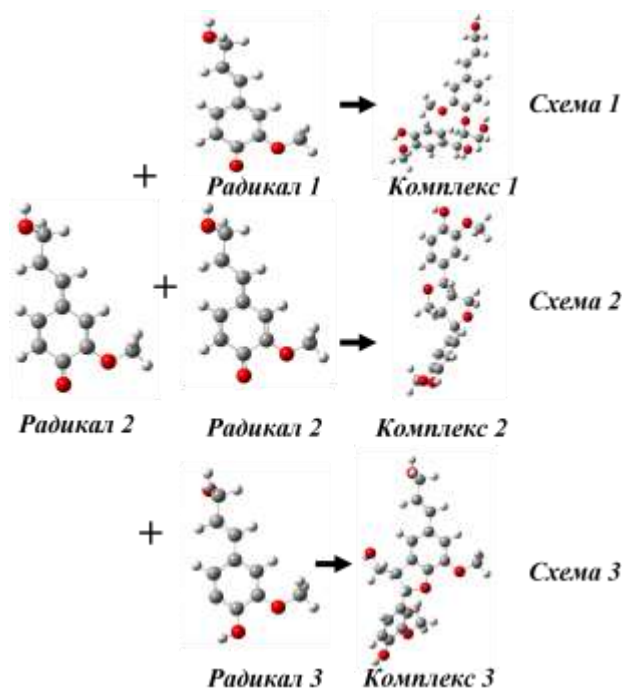


Рис. 2. Схема образования димеров КС.

Оптимизация радикалов и димеров КС проводилась в рамках DFT в программном пакете Gaussian 09 [5] с использованием обменно-корреляционного функционала B3LYP в базисном наборе 6-31G(d,p). Проведен расчет и анализ частот колебаний, получены значения минимальной энергии рассматриваемых структур. Отсутствие мнимых частот колебаний подтвердило стационарный характер полученных структур. В рамках NBO-анализа рассчитаны распределения электронной плотности на атомах, зарядовые характеристики и построены карты молекулярного электростатического потенциала (МЭП) для исследуемых радикалов. Построение модельных молекул, обработка, визуализация и анализ полученных результатов выполнялась с использованием программы GaussView 5.0.

Распределения молекулярных электростатических потенциалов для радикалов R1, R2 и образуемого ими β -O-4 димера приведены в работе [6].

Карты МЭП для радикала R3, димеров β -5' (фенилкумарана) и β - β ' (резинола), построенных из радикалов R2 – R2, R2 – R3 приведены на рисунках 3–5.

Значения МЭП от отрицательного к положительному изменяются в следующем порядке: красный < оранжевый < желтый < зеленый < синий. В радикале R3 наибольший отрицательный заряд сосредоточен на атомах кислорода гидрокси- и метоксигрупп. Наибольший положительный заряд – атомах водорода гидроксигрупп при бензольном кольце и в пропиловом фрагменте. Также наблюдается обеднение электронной плотности на атомах водорода бензольного кольца и метильной группы. Удаление атома водорода бензольного кольца способствует увеличению сопряжения связей в пропиловом радикале и бензольном кольце, на что указывает желтая окраска этих фрагментов. Следует заметить, что эффект сопряжения не наблюдался для радикалов R1 и R2, где более выражено разделение зарядов [6].

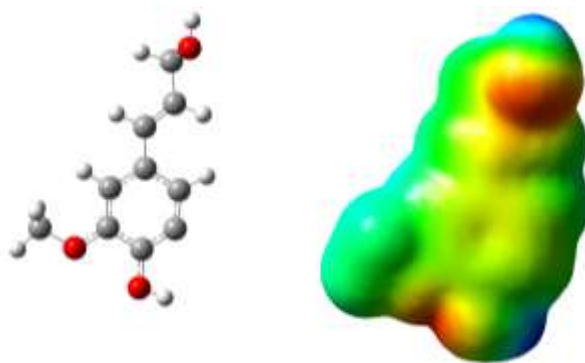


Рис.3. Карта молекулярного электростатического потенциала для радикала R3.

В таблице 1 приведены значения зарядов на атомах кислорода для 3-х радикалов. Получено, что в радикалах R1 и R2 заряды на атомах кислорода гидроксигруппы пропильного фрагмента близки. Также оказалось, что отсутствие атома водорода на гидроксигруппе бензольного кольца приводит к тому, что заряды на атоме кислорода, связанного с бензольным кольцом, близки, несмотря на то, что в радикале R1 на кислороде находится неспаренный электрон, а в радикале R2 – атом кислорода связан двойной связью с бензольным кольцом. Для радикала R3 значение заряда на атоме кислорода гидроксигруппы в пропильном фрагменте и в бензольном оказывается близким.

Таблица 1.

Значения зарядов на атомах кислорода в радикалах

	R1	R2	R3
Гидроксильная группа в пропильном фрагменте	-0,531	-0,530	-0.532
Атом кислорода при бензольном кольце	-0,480	-0,482	-0.537

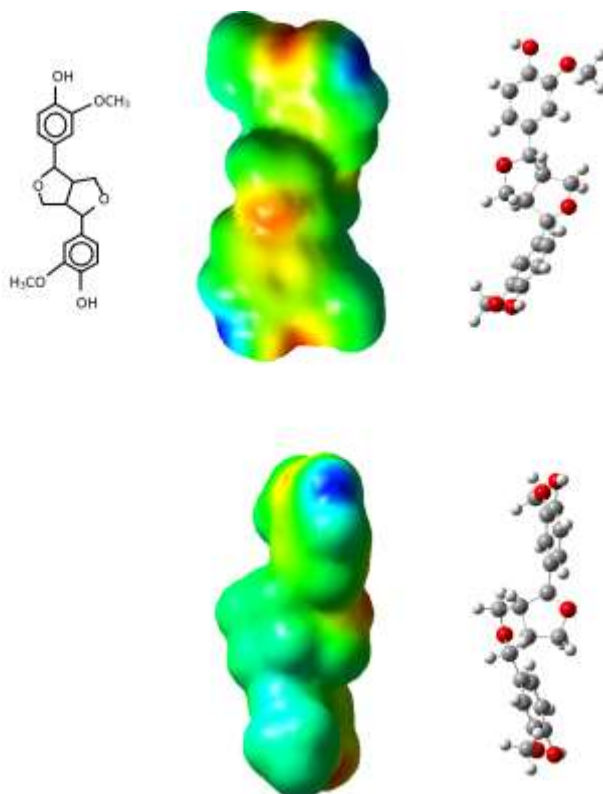


Рис.4. Карты молекулярного электростатического потенциала для димера R2-R2 (резинол).

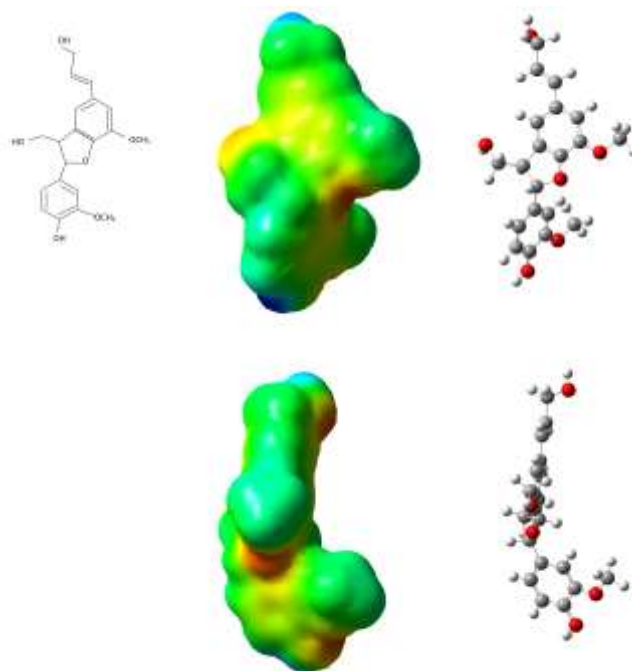


Рис. 5. Карты молекулярного электростатического потенциала для димера R2-R3 (фенилкумаран).

Были рассчитаны энергии образования связей в образующихся димерах (таблица 2). Энергия образования для каждой схемы рассчитывалась:

$$E_{bind} = E_{\text{дим}} - E_i - E_j - E_{\text{H}_2\text{O}},$$

где $E_{\text{дим}}$ – энергия димера, E_i, E_j – энергии радикалов i, j – от 1 до 3, $E_{\text{H}_2\text{O}}$ – энергия молекулы воды равная -47967.412 ккал/моль, которая отщепляется при образовании димера R1 – R2. В таблице 2 приведены энергии образования связей в образующихся димерах.

Таблица 2.

Энергии образования димеров из радикалов R1, R2, R3

Димер	R1 – R2, Связь: β -O-4	R2 – R2 Связи: (β - β') и α -O- γ' , γ -O- α'	R2 – R3 Связи: (β -5') и α -O-4'
E_{bind} , ккал/моль	-51.9	-80.4	- 96.7

При сравнении энергий связывания димеров следует, что связь β -O-4 самая устойчивая, что согласуется с экспериментальными данными и подтверждает факт о преобладании β -O-4 связей в природном лигнине.

1. Li X.Y., Eriksson L. A., Molecular dynamics study of lignin constituents in water // *Holzforschung*, 2005. V. 59, P. 253-262.

2. Zhang Y., He H., Liu Y., et. al. Recent progress in theoretical and computational studies on the utilization of lignocellulosic materials // *Green Chem.* 2019.V. 21, P. 9-35.

3. Mar B. D., Qi H. W., Liu F., Kulik H. J. Ab Initio Screening Approach for the Discovery of Lignin Polymer Breaking Pathways // *J. Phys. Chem. A* 2015. V. 119, P. 6551-6562.

4. Mar B. D., Kulik H. J. Depolymerization Pathways for Branching Lignin Spirodienone Units Revealed with ab Initio Steered Molecular Dynamics // *J. Phys. Chem. A* 2017. V. 121, P.532-543.

5. Frisch M. J., et. al. Gaussian. Inc. Wallingford CT. 2009. Gaussian 09. Revision A.01.

6. Петренко В.Е., Богдан Т.В., Одинцова Е.Г., Антипова М.Л., Богдан В.И. Димеризация радикалов кониферилового спирта: Ab initio моделирование // *ЖФХ*. 2022. Т. 96, №3 (в печати).

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ НОВЫХ МЕДИЦИНСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Орлов В.Ю.

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова

Создание медицинских материалов, обеспечивающих эффективное безрецидивное заживление мест хирургического вмешательства в живой организм и других нарушений тканей – актуальное направление развития носителей лекарственных препаратов как основы полимерных систем для создания тканеинженерных конструкций. Основной функцией любого хирургического шва является обеспечение достаточно плотного, герметичного и надежного соединения ушиваемых тканей и удержание их в фиксированном положении с постоянной компрессией в течение всех этапов заживления раны, включая послеоперационный отек. Это предопределяет особые требования к шовным материалам. Помимо прочности и эластичности, он должен быть биосовместимым, атравматично проходить через ткани, не иметь капиллярности и фитильности, сохранять свои свойства при стерилизации и в процессе хранения. В ряде хирургических ситуаций целесообразно применение антимикробных и других биологически активных нитей, как с индивидуальной, так и сочетанной биологической активностью.

Одним из эффективных способов получения биологически активных полимерных материалов является их химическая модификация соответствующими лекарственными препаратами. Так, полипропиленовые нити широко используются в хирургии, и их поверхностная модификация открывает широкие возможности варьирования биологических свойств. Однако, именно химическая инертность полипропилена, связанная с отсутствием на поверхности активных групп, в значительной степени препятствует нанесению органических молекул. Проблема решается путем активации исследуемого материала путем внедрения полярных фрагментов, которые удерживают биоактивные структуры на основе супрамолекулярных взаимодействий. Наличие подобных центров обеспечивает фиксацию на нити лекарственных препаратов и варьируемую диффузию их в организм. От степени связывания зависит интенсивность диффузии активного вещества в ткани и, соответствующий период действия. Рассмотрение закономерностей взаимодействия периферийных групп с органическими молекулярными системами позволяет осуществить предварительный скрининг целевых структур по параметру времени воздействия. Многовариабельность систем предполагает предварительный отбор периферийных групп для каждого биологически активного вещества. Рассмотрим это на примере связывания диклофенака натрия, который обладает характерными для нестероидных противовоспалительных препаратов свойствами: оказывает противовоспалительное, анальгезирующее и жаропонижающее действие.

В целях оценки периода воздействия лекарственного средства было изучено супрамолекулярное взаимодействие между, кислородсодержащими группами, гетероароматическими фрагментами, а именно гидроксигруппой, сложноэфирными группировками, пиразолом, пиридином и 2,1-бензизоксазолом, присоединенными к полипропиленовой нити, и диклофенаком натрия. В качестве критерия была принята энергия взаимодействия «базовое соединение (БС) – биологически активное вещество (БАВ)». Квантово-химическое моделирование проводилось в рамках FireFly 8.2 методом DFT с применением корреляционно-обменного гибридного функционала (B3LYP) с базисным набором 6-31++G(d,p).

Было проведено исследование зависимости энергии системы БС –БАВ от расстояния между взаимодействующими структурами. Для каждой из рассмотренных систем были построены энергетические профили процесса супрамолекулярного взаимодействия. При этом были установлены значения энергий исходного состояния системы ($L = 25-20 \text{ \AA}$),

соответствующего отсутствию взаимодействия между БС и БАВ, минимума энергии, соответствующего нековалентному взаимодействию ($L = 2,9-3,4 \text{ \AA}$) (рис. 1).

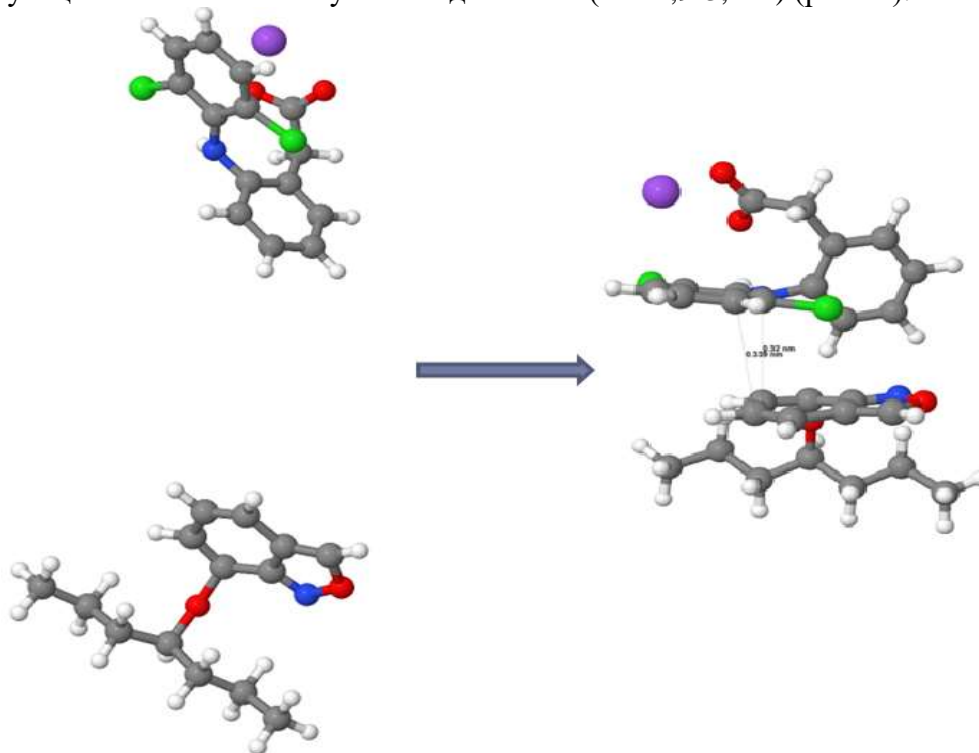


Рис.1 Взаимодействие диклофенака натрия с модельным соединением модифицированным 2,1-бензизоксазолом

При исследовании взаимодействия БАВ с гетероциклическим фрагментом было необходимо учитывать конфигурацию супрамолекулярной системы. Возможна реализация трёх конфигурациях: sandwich, parallel-displaced, T-shaped (табл. 1-3). Наиболее стабильным положением является «parallel-displaced» (рис. 2).

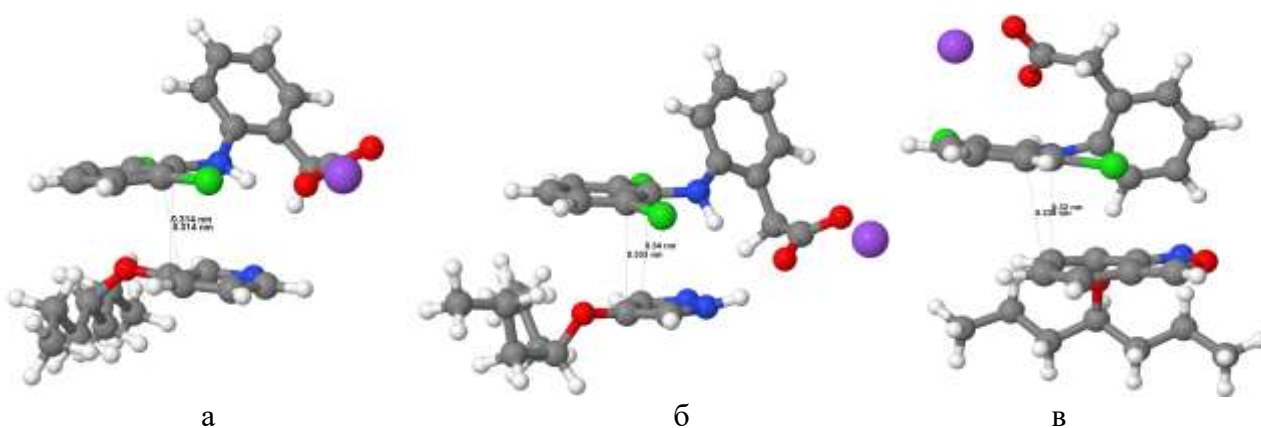


Рис.2. Пространственное строение «parallel-displaced» для системы «модельное соединение-пиридин-диклофенак натрия» (а), «модельное соединение-пиразол-диклофенак натрия» (б), «модельное соединение-2,1-бензизоксазол-диклофенак натрия» (в).

Классическим примером положения «sandwich» являются π -стопки за счет π -стэкинга в кристаллах. Так же, следует отметить, что степень перекрытия взаимодействующих фрагментов при конфигурации «sandwich» не полная, а приблизительно на 65-75%, а угол при этом варьируется от 0 до 15° .

В таблицах 1-3 представлены значения энергий взаимодействия всех трех конфигураций для рассмотренных гетероароматических фрагментов, посчитаны дельта

энергий. Значение ΔE геометрий типа «parallel-displaced», как указано выше (160,84; 144,23; 195,25) имеет максимальное значение, следовательно, этот супрамолекулярные системы подобной структуры являются наиболее стабильными и их реализация максимально вероятна.

Таблица 1

Значения энергий взаимодействия разных типов геометрий π -стэкинга для системы «модельное соединение-2,1-бензизоксазол-диклофенак натрия».

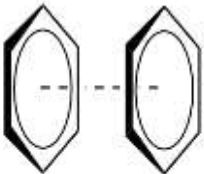
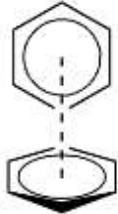
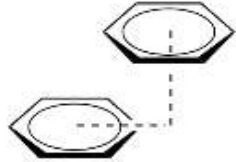
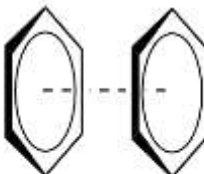
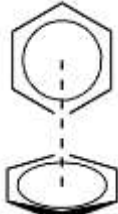
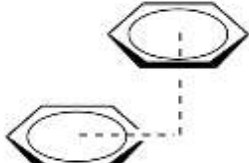
Тип стэкинга			
	Sandwich	T-shaped	Parallel-displaced
Е(кДж/моль) в свободном состоянии	-170,56206		
Е(кДж/моль)	-225,18195	-283,37498	-331,39963
ΔE (кДж/моль)	54,61989	112,81292	160,83757

Таблица 2

Значения энергий взаимодействия разных типов геометрий π -стэкинга для системы «модельное соединение-пиразол-диклофенак натрия».

Тип стэкинга			
	Sandwich	T-shaped	Parallel-displaced
Е(кДж/моль) в свободном состоянии	-435,19077		
Е(кДж/моль) взаимодействия	-470,56843	-546,61551	-579,42529
ΔE (кДж/моль)	35,37766	111,42474	144,23452

Таким образом, на следующих стадиях моделирования рассматривались данные по «parallel-displaced» конфигурации.

При изучении взаимодействия биологически активного вещества с нитью модифицированной бензоатом и метилбензоатом, предполагалось, что диклофенак натрия вступит во взаимодействие со сложноэфирной группой. Однако, анализируя геометрию, полученную в ходе квантово-химического моделирования, можно сделать вывод, что структуры располагаются по аналогии, как и в случае взаимодействия с гетероциклами.

Оценка энергии взаимодействия БС–БАВ для всего набора модельных систем представлена в таблице 4.

Таблица 3

Значения энергий взаимодействия разных типов геометрий π -стэкинга для системы «модельное соединение-пиридин-диклофенак натрия».

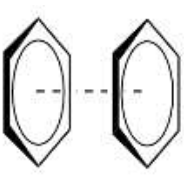
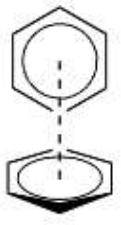
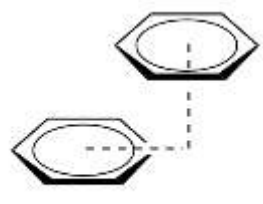
Тип стэкинга			
	Sandwich	T-shaped	Parallel-displaced
Е(кДж/моль) в свободном состоянии			
Е(кДж/моль) взаимодействия	-550,65575	-621,90836	-683,83018
ΔE (кДж/моль)	62,07511	133,32772	195,24954

Таблица 4

Значения энергий взаимодействия диклофенака натрия с различными базовыми системами (привитые группы на полипропилене)

Полимерный носитель	ΔE , кДж/моль
Неактивированная нить (отсутствие периферийных групп)	12,9
Гидроксированная нить	60,8
Модифицированная нить ацетатом	90,7
Модифицированная нить бензоатом	105,1
Модифицированная нить пиразолом	144,2
Модифицированная нить 2,1-бензизоксазолом	160,8
Модифицированная нить пиридин	195,2
Модифицированная нить метилбензоатом	241,8

По полученным данным можно построить ряд времени времени терапевтического воздействия модифицированной нити на ткани организмов в соответствии с энергией супрамолекулярного взаимодействия ЛС с полимерным носителем.

Для подтверждения полученных данных было проведено исследование устойчивости лекарственного препарата на поверхности полипропиленовой нити, модифицированной гетероциклическими группировками, путём анализа ИК-спектров, полученных после нескольких последовательных промываний модифицированной полипропиленовой нити с диклофенаком натрия в дистиллированной воде.

Показано, что время удерживания диклофенака натрия на поверхности модифицированной полимерной системы вполне коррелируется со значениями энергии связывания, полученные в ходе квантово-химического компьютерного моделирования. Это позволяет использовать данный параметр для предсказания целевого варьирования удерживания лекарственного препарата на поверхности медицинского материала за счет скрининга периферийных групп.

КОНФОРМАЦИОННЫЕ ЭНЕРГИИ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ОТКРЫТЫМИ ОБОЛОЧКАМИ ИЗ СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Отлёттов А.А.,¹МощенкоА.Д.,¹Кавалло Л.,²Миненков Ю.В.¹

¹ФГБУН Федеральный Исследовательский Центр Химической Физики
им. Н.Н. Семенова Российской Академии Наук,

²Научно-технологический университет им. короля Абдаллы (KAUST)

Соединения переходных металлов с открытыми электронными оболочками являются важными составными элементами ряда каталитических [1] и био- систем[2]. Многообразие методов современной квантовой химии, с одной стороны, предоставляет большое количество вариантов проведения конформационного поиска, а с другой стороны, ставит перед исследователем проблему выбора наиболее оптимального подхода. В недавних исследованиях[3,4] даны рекомендации для эффективного конформационного поиска в случае комплексов переходных металлов с закрытыми электронными оболочками. Отсутствие в литературе аналогичных рекомендаций для комплексов с открытыми оболочками послужило стимулом для данного исследования, основой которого стала составленная нами база данных, включающая 16 соединений, для каждого из которых были сгенерированы по 10 уникальных конформаций.

На первом этапе пространственные структуры всех уникальных конформаций были оптимизированы в приближении PBE-D3(BJ)/def2-svp. На втором этапе энергии (singlepoint) оптимизированных структур вычислялись с использованием ряда современных полуэмпирических методов (PM6, PM7, GFN1-xTB, GFN2-xTB), метода силового поля GFN-FF, приближений DFT (B3LYP-D3(BJ), PBE-D3(BJ), PBE0-D3(BJ), PBEh-3c, B97-3c, ω B97X-V, M06, M06-L) с использованием пакетов программ ORCA 5.0.2, xTB 6.4.1 и MOPAC2016. Для учёта скалярных релятивистских эффектов в случае функционалов B3LYP, PBE, PBE0, ω B97X-V, M06, M06-L был использован релятивистский гамильтониан DKH2 и соответствующие базисные наборы DKH-def2-TZVP.

Предварительные результаты демонстрируют хорошую перекрестную корреляцию относительных конформационных энергий, полученных с помощью традиционных приближений DFT: B3LYP-D3(BJ), PBE-D3(BJ), M06, M06-L, ω B97X-V, PBE0-D3(BJ), соответствующее значение коэффициента Пирсона $\rho > 0.95$. Универсальные и более быстрые методы B97-3c, PBEh-3c, разработанные S. Grimme, обнаруживают несколько худшую корреляцию с рассмотренными DFT методами ($0.9 < \rho < 0.95$). Полуэмпирические методы PM6, PM7 и метод GFN-FF лишь в нескольких отдельных случаях обнаруживают хорошую корреляцию с DFT функционалами, в то время как более современные методы GFN1-xTB и GFN2-xTB лучше воспроизводят относительные энергии конформаций рассматриваемых соединений ($\rho = 0.7-0.8$).

1. Qi Z.-H., Ma J. Dual Role of a Photocatalyst: Generation of Ni(0) Catalyst and Promotion of Catalytic C–N Bond Formation // ACS Catal. 2018. V. 8, N 2. P. 1456–1463.

2. Abdullin D., *et al.* Pulsed EPR Dipolar Spectroscopy under the Breakdown of the High-Field Approximation: The High-Spin Iron(III) Case // Chem. Eur. J. 2019. V. 25, N 7. P. 8820–8828.

3. Minenkov Y., Sharapa D.I., Cavallo L. Application of Semiempirical Methods to Transition Metal Complexes: Fast Results but Hard-to-Predict Accuracy // J. Chem. Theory Comput. 2018. V. 14. P. 3428–3439.

4. Bursch M., Hansen A., Pracht P., Kohn J.T., Grimme S. Theoretical study on conformational energies of transition metal complexes // Phys. Chem. Chem. Phys. 2021. V. 23. P. 287–299.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ТРИПЛЕТ-ТРИПЛЕТНОГО ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ В ДИАДЕ ИРИДИЕВОГО КОМПЛЕКСА С РОДАМИНОМ В

Павловский В.В., Порсев В. В., Эварестов Р. А., Туник С.П.

Санкт-Петербургский государственный университет

Триплет-триплетная передача энергии (ТТЕТ) играет важную роль в процессе излучения органических светодиодов [1] и ап-конверсии (антистоксовой люминесценции) [2]. ТТЕТ чаще всего проявляется в содержащих π -системы диадах – соединениях с двумя хромофорами, соединенных ковалентным мостиком. Варьирование структур донора и акцептора позволяет тонко настраивать эмиссию света.

В последнее время широкое распространение получили молекулярные диады на основе родаминовых красителей и гетероароматических комплексов переходных металлов. Благодаря хорошей растворимости и большого коэффициента экстинкции родамина и интенсивной фосфоресценции металлоорганических комплексов такие диады могут использоваться в качестве фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии [3].

Целью данной работы был расчет скорости ТТЕТ между родаминовым и иридиевым фрагментами в диаде Ir-RhV, содержащей октаэдрический комплекс $\text{Ir}(\text{N}^{\wedge}\text{C})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})$ ($\text{N}^{\wedge}\text{C}$ =(2-бензотиенил)-фенантридин; $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ =функционализированные пиридин-триазольные хелаты), родамин В и фенильный мостик. Из эксперимента [4] известно, что близкие триплетные уровни энергии фрагментов в данной диаде способствуют эффективной ТТЕТ, которая значительно увеличивает время жизни фосфоресценции.

Для оценки скорости ТТЕТ применялась формула Маркуса (1), выведенная из золотого правила Ферми в высокотемпературном пределе ($\hbar\omega \ll k_{\text{B}}T$) в приближении Кондона и гармонических осцилляторов [5]:

$$k_{\text{ТТЕТ}} = \frac{2\pi |H_{\text{AD}}|^2}{\hbar \sqrt{4\pi\lambda k_{\text{B}}T}} \exp\left(-\frac{(\Delta G + \lambda)^2}{4\lambda k_{\text{B}}T}\right) \quad (1)$$

Она включает в себя электронное связывание между донором и акцептором H_{AD} , энергию реорганизации λ и изменение энергии Гиббса ΔG между начальным и конечным адиабатическими состояниями. При расчете $k_{\text{ТТЕТ}}$ в данной работе энергии Гиббса G заменялись на полные энергии комплекса E , вычисленные в оптимизированных ${}^3\text{RhV-Ir}$ и $\text{RhV-}{}^3\text{Ir}$ (верхний индекс означает локализацию триплетной электронной плотности на фрагменте) состояниях, ввиду малого энтропийного вклада и сложностей с расчетами частот для такой большой диады. Энергия электронного взаимодействия H_{AD} была оценена между RhV и Ir фрагментами в виде отдельных структур посредством разницы спиновой плотности. Энергия реорганизации λ была рассчитана по 4-точечной схеме для цельного комплекса как средняя сумма разниц энергий между франк-кондоновскими и оптимизированными состояниями ${}^3\text{RhV-Ir}$ и $\text{RhV-}{}^3\text{Ir}$ в их геометриях по формуле (2):

$$\lambda = \left((E_{\text{RB}}(\text{Ir}) - E_{\text{RB}}(\text{RB})) + (E_{\text{Ir}}(\text{RB}) - E_{\text{Ir}}(\text{Ir})) \right) / 2 \quad (2)$$

где индексы обозначают геометрии, а значения в скобках – состояния, классифицированные по фрагментам, где локализована электронная плотность.

Квантово-химический расчет диады Ir-RhV осуществлялся в программном пакете Gaussian 16 в методологии DFT. Использовался функционал MN12SX с базисом 6-311+G* на гетероатомах, 6-31G* для C и H и SDD псевдопотенциалом на Ir, который показал хорошую воспроизводимость экспериментальных данных поглощения. Растворитель метанол учитывался в модели PCM. Оптимизированные геометрии триплетных состояний были получены посредством TD DFT. Для генерации НТО была выбрана программа Multiwfn. Энергия электронного взаимодействия была оценена при помощи функции EET в Gaussian 16.

Посредством NTO анализа было выявлено (Рис. 1), что электронная плотность в эмиссионном переходе $T_1 \rightarrow S_0$ концентрируется на родаминовом фрагменте (RhB), а в переходе $T_2 \rightarrow S_0$ – на Ir и азотсодержащих лигандах.

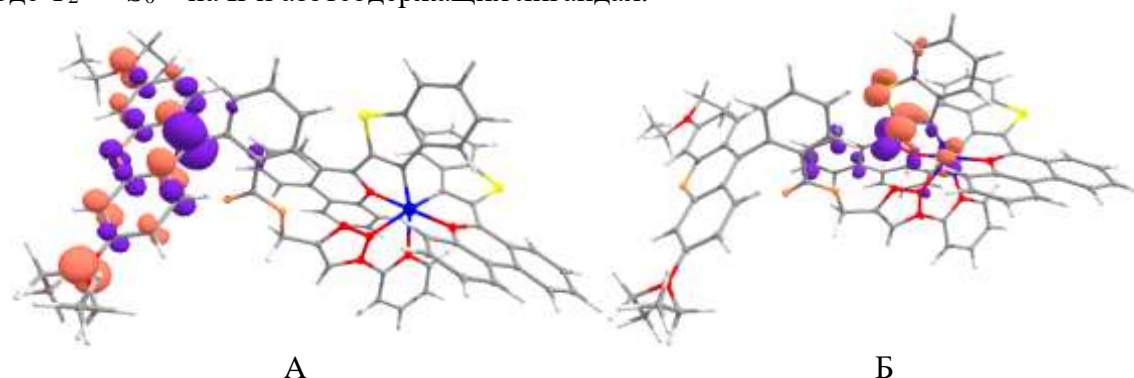


Рис. 1. NTO для переходов А - $T_1 \rightarrow S_0$, Б - $T_2 \rightarrow S_0$. Синий цвет показывает области уменьшения электронной плотности, а оранжевый – увеличения.

Малая расчетная разница между энергиями нижних триплетных состояний (Табл. 1) совпадает по порядку величины с экспериментом и подтверждает экспериментальную гипотезу об энергетическом обмене между этими состояниями.

Таблица 1.

Энергии нижних триплетных уровней в их оптимизированных геометриях

	$E(T_1 - RB), eV$	$E(T_2 - Ir), eV$	$\Delta E, eV$
эксперимент	1.87	1.85	0.02
расчет	1.80	1.75	0.05

Рассчитанные параметры для константы ТТЕТ в диаде Ir-RhB и ее значение, близкое к эксперименту, при 298 К приведены в Табл. 2 ниже.

Таблица 2.

Рассчитанные параметры в k_{ET} и ее значение

$\Delta E = \Delta G, eV$	H_{AD}, eV	λ, eV	k_{ET}, c^{-1}	k_{exp}, c^{-1}
0.048	0.0018	0.2952	$20.8 \cdot 10^8$	$6 \cdot 10^8$

Таким образом, посредством квантово-химических расчетов была доказана экспериментальная схема ТТЕТ в диаде Ir-RhB с локализацией электронной плотности целиком на конкретных фрагментах (родамине или иридиевом комплексе) в разных триплетных состояниях и вычислена кинетическая константа ТТЕТ по теории Маркуса.

1. Yersin H. Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials. Wiley-VCH. 2008.
2. Chunying F., Wanhua W., Cheng Y. Triplet-Triplet Annihilation Upconversion in Molecular Aggregation Systems // Chin. J. Org. Chem. 2018. V. 38, №6. P. 1377-1393.
3. Zhou L., Wei F., Xiang, J., Li, H., Li, C., Zhang, P., Liu, C., Gong, P., Cai, L., Wong K. M.-C. Enhancing the ROS generation ability of a rhodamine-decorated iridium(III) complex by ligand regulation for endoplasmic reticulum-targeted photodynamic therapy. Chem. Sci. 2020. V. 11, P. 12212– 12220.
4. Kitchenkov I. S., Melnikov A. S., Serdobintsev P. S., Khodorkovskii M. A., Pavlovskii, Vitaly V. Porsev V. V., Tunik S. P. Energy transfer processes in excited states of $\{[Ir(N^C)_2(N^N)]^+-Rhodamine\}$ dyad; experimental and theoretical study. To be published soon.
5. Zhao Y., Liang, W. Z. Bridges on Nonadiabatic Electron Transfer: Analytical Interpretation // J. Chem. Phys. 2009. V. 130. P. 034111.

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТИЛ-3-БРОМ-3-НИТРОАКРИЛАТА С 3-МЕТИЛ-1-ФЕНИЛ-5-ПИРАЗОЛОНОМ

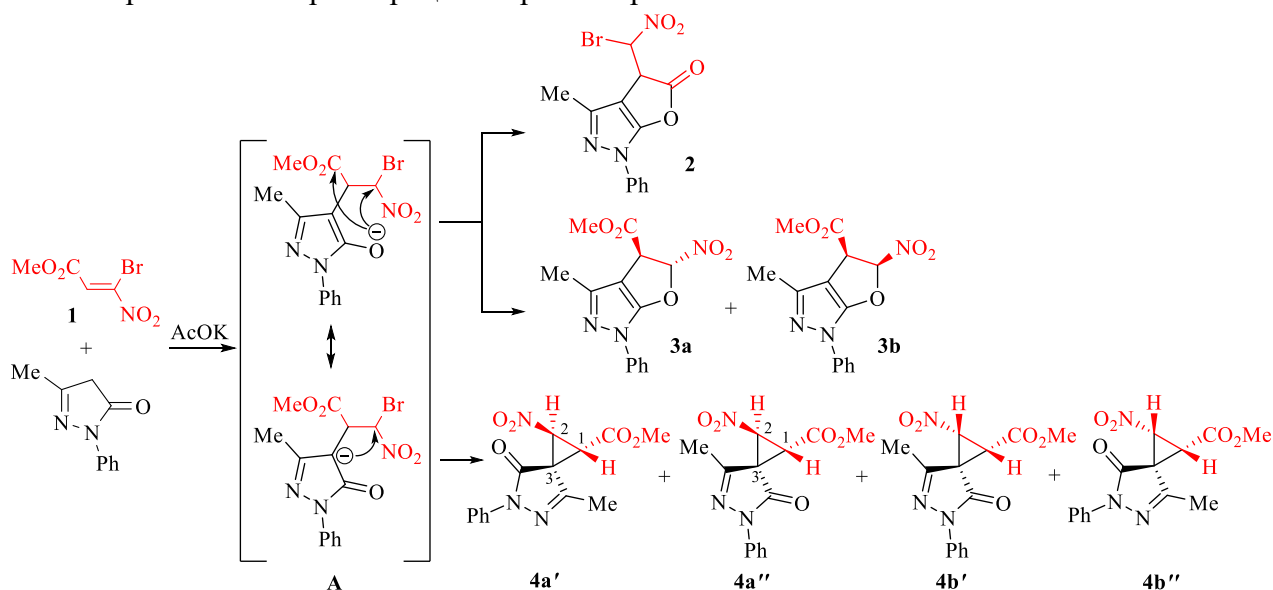
Пелипко В.В.¹, Кондрашов Е.В.², Байчури Р. И.¹, Макаренко С.В.¹

¹Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена

²Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН

Реакции *гем*-галогеннитроалкенов с циклическими СН-кислотами могут протекать по пути карбо- и гетероциклизации первоначально образующегося аддукта Михаэля и приводить к образованию спироциклопропановых [1] и бензофурановых [2] структур. Несомненный интерес в качестве СН-кислоты в этих реакциях представляет 3-метил-1-фенил-5-пиразолон, способный формировать оба типа продуктов внутримолекулярного *C*- [3] и *O*-алкилирования [4].

Нами изучено взаимодействие представителя β -функционализированных *гем*-галогеннитроалкенов – метил-3-бром-3-нитроакрилата **1** и 3-метил-1-фенил-5-пиразолон в безводном метаноле в присутствии плавящего ацетата калия (комнатная температура, 3 ч). Учитывая реакционные центры в анионном интермедиате **A**, образующемся на первой стадии, следовало ожидать формирования трех типов продуктов: *O*-ацилирования – фуropyразолон **2**, *O*-алкилирования – дигидронитрофуropyразолкарбоксилата **3** и *C*-алкилирования – нитроспироциклопропанкарбоксилата **4**.



Проведенная оценка барьеров образования и термодинамической устойчивости всех возможных конфигурационных изомеров дигидрофурановых и нитроспироциклопропановых структур **2-4** рассматриваемой реакции показала, что реакция имеет кинетический контроль.

Действительно, разница в термодинамической устойчивости изомеров дигидронитрофуropyразолкарбоксилатов **3** и нитроспироциклопропанкарбоксилатов **4** невелика и составляет 1.8-2.0 ккал/моль для *транс*-изомеров и 0.3-1.7 ккал/моль для *цис*-изомеров. В то же время, рассчитанные энергии переходных состояний при образовании производных дигидрофурана **3** оказались существенно выше, чем соответствующие энергии для циклопропанов **4**. Так, для *транс*-изомеров эта разница составляет ~8.9 ккал/моль, а для *цис*-изомеров – около 5 ккал/моль в пользу спироциклопропанов **4** (рисунок 1, 2).

Образование фуropyразолон **2** за счет вовлечения в реакцию сложноэфирной группы крайне энергетически невыгодно и, таким образом, представляется наименее вероятным процессом (рисунок 1).

ΔG , kcal/mol B3LYP/6-311+G(d,p)//Methanol(PCM)

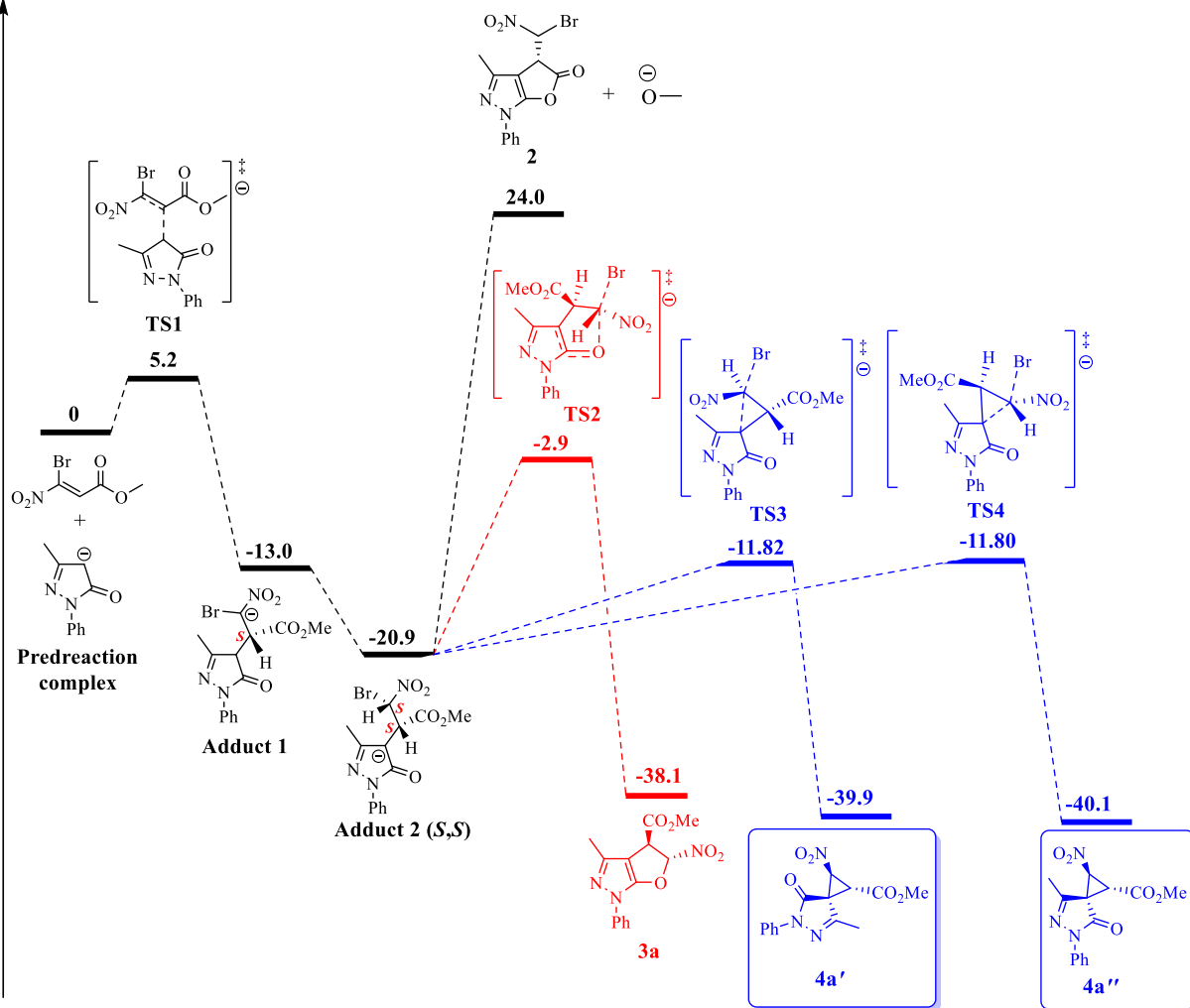


Рис. 1. Диаграмма изменения свободной энергии образования *транс*-продуктов по данным B3LYP/6-311+G(d,p) в MeOH в приближении метода PCM.

ΔG , kcal/mol B3LYP/6-311+G(d,p)//Methanol(PCM)

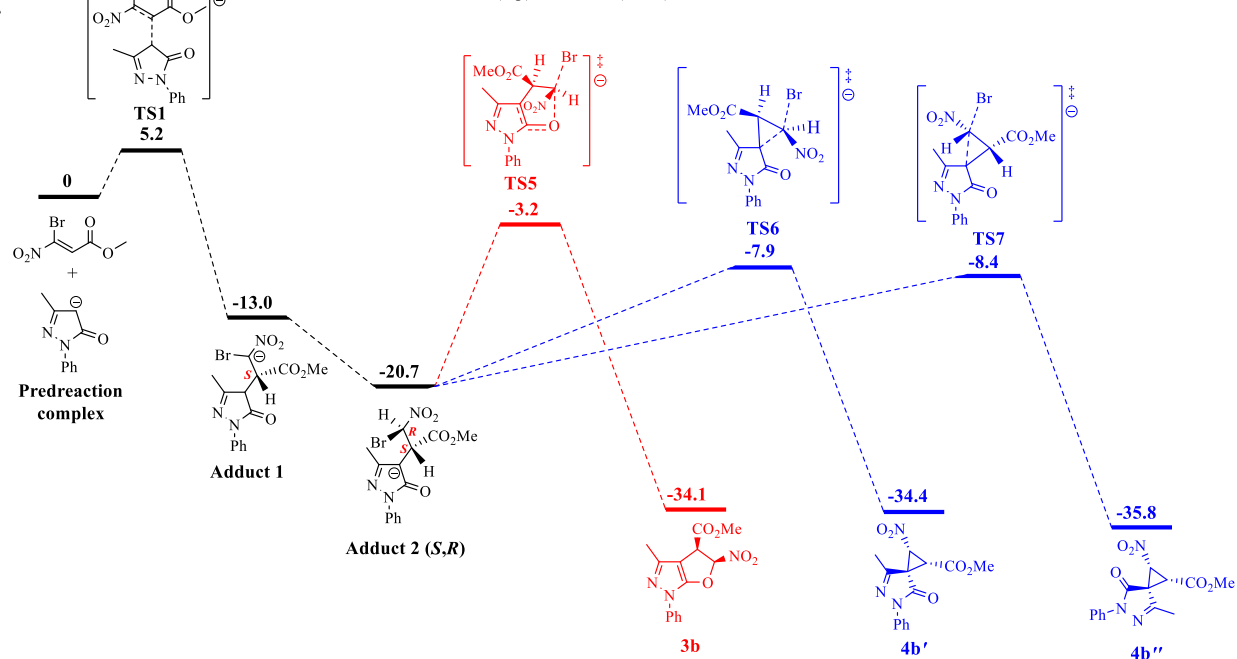


Рис.2. Диаграмма изменения свободной энергии образования *цис*-продуктов по данным B3LYP/6-311+G(d,p) в MeOH в приближении метода PCM

Следует отметить, что энергии образования *транс*-изомеров нитроспироциклопропанкарбоксилатов **4a'**, **4a''** (–39.9, –40.1 ккал/моль), как и энергии их переходных состояний **TS3**, **TS4** (–11.82, –11.80 ккал/моль), оказываются несколько ниже таковых для *цис*-изомеров **4b'**, **4b''** (–34.4, –35.8 ккал/моль) и их переходных состояний **TS6**, **TS7** (–7.9, –8.4 ккал/моль) [рисунок 1, 2].

Действительно, экспериментально полученные в данной реакции продукты представляют собой нитроспироциклопропанкарбоксилаты **4**. Наблюдаемая в их спектрах ЯМР ¹H константа спин-спинового взаимодействия метиновых протонов циклопропанового кольца (³J 6.3–6.4 Гц) свидетельствует об их *транс*-оидном расположении, то есть об образовании изомеров **4a'**, **4a''**, что согласуется с литературными данными для структурно близких соединений [5].

Результаты ¹H-¹H NOESY экспериментов для выделенных индивидуальных диастереомеров **4a'** и **4a''**, полученные с варьируемым значением *mix. time* (τ 0.5, 1, 1.5, 2 с), демонстрируют корреляции NOE протонов C²H/CH₃ (для диастереомера **4a'**) и C¹H/CH₃ (для диастереомера **4a''**). Наличие этих корреляций свидетельствует о реализации для диастереомера **4a'** такого расположения спироцикла, при котором метильная группа пиразолона и алкоксикарбонильная группа оказываются по одну сторону от циклопропанового кольца, а для диастереомера **4a''** – такое положение занимает метильная и нитрогруппа. Отметим, что такая конфигурация выделенных продуктов хорошо согласуется с полученными результатами квантово-химических расчетов.

Таким образом, квантово-химические расчеты показывают, что реакция метил-3-бром-3-нитроакрилата с 3-метил-1-фенил-5-пиразолоном имеет кинетический контроль и свидетельствуют об образовании *транс*-изомеров нитроспироциклопропанкарбоксилатов, действительно, полученных экспериментально.

Квантово-химические расчеты выполнены с использованием программного пакета Gaussian 09 методом теории функционала плотности (DFT), функционал B3LYP, базис 6-311+G(d,p). Расчеты проведены в газовой фазе и в среде метанола (рисунок 1, 2). Учет эффектов неспецифической сольватации производился в приближении PCM (поляризационная континуальная модель).

1. Roy S., Chen K. An Expedient Stereoselective Synthesis of SpirocyclopropylOxindoles from Indolin-2-One/N-Protected Indolin-2-Ones and Bromonitroalkenes // J. Chin. Chem. Soc. 2013. Vol. 60, N 6. P.597-604.

2. Pelipko V.V., Baichurin R.I., Kondrashov E.V., Makarenko S.V. Optimization of the Synthesis of Benzo[*b*]furan-3-carboxylates Based on Alkyl 3-Bromo-3-nitroacrylates // Russ. J. Gen. Chem. 2021. Vol. 91, N 2. P.167-172.

3. Vereshchagin A.N., Elinson M.N., Korshunov A.D., Korolev V.A., Egorov M.P. Cascade assembling of pyrazolin-5-ones and benzylidenemalononitriles: the facile and efficient approach to medicinally relevant spirocyclopropylpyrazolone scaffold // Heterocycl. Commun. 2015. Vol. 21, N 6. P.355-360.

4. Noruzian F., Olyaei A., Hajinasiri, R. "On-water" one-pot four-component synthesis of novel 1*H*-furo[2,3-*c*]pyrazole-4-amine derivatives // Res. Chem. Intermed. 2019. Vol. 45, N 9. P.4383-4394.

5. Gordon A.J., Ford R.A. The Chemist's Companion. New York: Wiley. 1972.

УСТАНОВЛЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНО-СТРУКТУРНЫХ ПРИЗНАКОВ КОМПОНЕНТ СМЕСИ ХРОМЕНОПИРИДИНКАРБОНИТРИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ ТФП

Бабков Л.М., Ивлиева (Перетокина) И.В., Мещерякова А.А., Сорокин В.В.

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

Построены структурно-динамические модели молекул ранее неизвестных хроменопиридинкарбонитрильных соединений: 5-амино-2,4-диимино-3-(пиридин-2-ил)-2,3,4,10b-тетрагидро-1H-хромено[3,4-с]пиридин-1-карбонитрила (I) и 4-амино-2,5-диимино-3-(пиридин-2-ил)-2,3,5,10b-тетрагидро-1-хромено[3,4-с]пиридин-1-карбонитрила (II) методом ТФП [1-3]. Целью исследования стали структуры и идентификация компонентов I и II смеси по их спектрально структурным признакам. Хромено[3,4-с]пиридинкарбонитрильные системы представляют большой интерес для современной науки благодаря биологической активности хроменопиридинового фрагмента [4-8]. В работах [9-11] описан многостадийный синтез ряда производных хромено[3,4-с]пиридина. Полученные продукты реализовывались в виде смеси таутомеров в соотношении 49,56 : 50,44%.

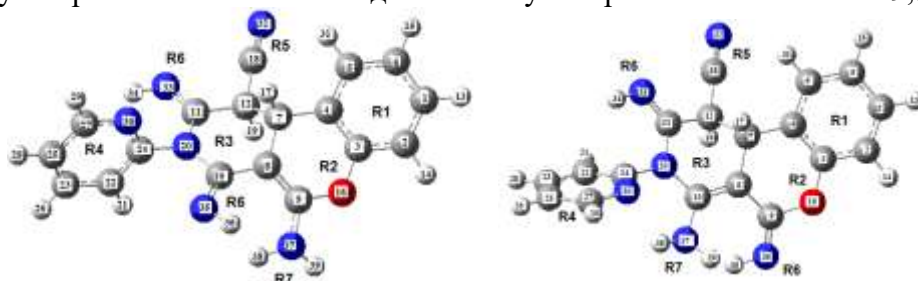


Рис.1 Строение соединений I и II

На рис. 1 приведено строение таутомеров I и II. В таблице 1 приведены вычисленные геометрические параметры соединений I и II, испытывающие наиболее значительные изменения при таутомерном переходе. Меняется угол, определяющий ориентацию кольца R4 относительно остальной части молекулы, меняются длины некоторых связей.

Таблица 1.

Геометрические параметры соединений I и II

Связь	Длина связи, Å		Связь	Длина связи, Å	
	I	II		I	II
C ₈ -C ₁₀	1,463	1,371	C ₈ -C ₉	1,362	1,467
C ₁₁ -N ₂₀	1,407	1,424	C ₉ -O ₁₆	1,359	1,377
C ₉ -N ₃₇	1,377	-	C ₁₀ =N ₃₅	1,290	-
C ₁₀ -N ₃₇	-	1,387	C ₁₀ =N ₃₅	-	1,281
Угол			Угол		
C ₈ -C ₁₀ =N ₃₅	128	-	C ₉ -N ₃₇ -H ₃₈	115	-
C ₁₀ -N ₂₀ -C ₁₁	126	121	H ₃₈ -N ₃₇ -H ₃₉	115	110
C ₈ -C ₁₀ -N ₃₇	-	124	C ₉ -N ₃₇ -H ₃₉	114	-
O ₁₆ -C ₉ -C ₈	124	117	C ₁₀ -N ₃₇ -H ₃₈	-	114
C ₄ -C ₃ -O ₁₆	122	124	O ₁₆ -C ₉ =N ₃₅	-	113
C ₃ -O ₁₆ -C ₉	119	122	C ₁₀ -N ₃₇ -H ₃₉	-	112
C ₁₀ -N ₂₀ -C ₂₄	117	120	C ₉ =N ₃₅ -H ₃₆	-	111
N ₂₀ -C ₁₁ -C ₁₂	116	114	C ₁₁ -C ₁₂ -C ₇	110	106
C ₈ -C ₁₀ -N ₂₀	115	120	C ₁₀ =N ₃₅ -H ₃₆	110	-

1566	1564	-	5	-	$Q_{R1}(CC), \beta_{R1}(CCH), \delta_{R7}(HNH),$ $Q_{R3R6}(C=N), Q_{R4}(CC), \beta_{R4}(CCH)$	
	-	1566	-	109,2	-	$Q_{R1}(CC), \beta_{R1}(CCH)$
	-	573	-	119,6	-	$Q_{R1}(CC), \beta_{R1}(CCH)$
	1586	-	58,9	-	$\delta_{R7}(HNH)$	
1597	1590	-	9,1	-	$Q_{R1}(CC), \beta_{R1}(CCH), \delta_{R7}(HNH),$ $\gamma_{R1}(CCC)$	
	-	611	-	261,9	-	$Q_{R2R6}(C=N), Q_{R3}(CC),$ $\gamma_{R3R2}(CCO)$
	1622	-	621,0	-	$Q_{R3R6}(C=N), Q_{R3R2}(CC), \delta_{R7}(HNH),$ $\beta_{R2R7}(CNH), Q_{R2R7}(CN)$	
	-	1627	-	65,4	-	$\delta_{R7}(HNH)$
1643	1644	-	64,2	-	$Q_{R3R6}(C=N), Q_{R2R3}(CC), Q_{R2R7}(CN)$	
	-	1644	-	162,0	-	$Q_{R3R6}(C=N)$
200	2	2254	5,6	5	$Q_{R5}(C\equiv N), Q_{R3R5}(CC)$	
3439 3483	3466	3439	43,4	63,2	$q_{R7}(NH)$	

*– использованы общепринятые обозначения координат: валентные колебания связей – q, Q , плоские деформационные колебания – γ, β - с участием одного атома Н, δ - с участием двух атомов Н, неплоские деформационные колебания – χ .

Основной полученный результат проведенных исследований таков: установлено строение таутомеров I и II, подтверждено наличие этих соединений в смеси таутомеров.

1. Кон В. Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности// УФН. 2002.Т.172, №3. С. 336–348.
2. Попл Дж. А. Квантово – химические модели// УФН. 2002.- Т.172, №3.- С. 349–356.
3. Frisch J., et al. Gaussian03, Revision B.03; Gaussian, Inc., Pittsburgh PA. 2003. 302 p.
4. Núñez-Vergara L.J. et al. Chromenopyridines: promising scaffolds for medicinal and biological chemistry// Curr. Med. Chem. 2011, V.18. P. 4761–4785.
5. Fouad S. A. et al. Synthesis of Chromen-2-one, Pyrano [3, 4-c] chromene and Pyridino [3, 4-c] chro-mene Derivatives as Potent Antimicrobial Agents //Croatica Chemica Acta. 2018. V. 91., №. 1. P. 99.
6. Oliveira-Pinto S. et al. Unravelling the anticancer potential of functionalized chromeno[2, 3-b] pyridines for breast cancer treatment //Bioorganic Chemistry.- 2020, V. 100. - P.103942.
7. Mohareb R. M., Megally Abdo N. Y., Gamaan M. S. Uses of cyclohexan - 1, 3 - dione forthe synthesis of tetrahydrochromeno [3, 4 - c] chromen derivatives with anti - tumor activities//Journal of Heterocyclic Chemistry. 2020, V. 57, №. 6. P. 2512-2527.
8. Chen, H., et al. Phochrodines A–D, first naturally occurring new chromenopyridines from mangrove entophytic fungus Phomopsis sp. 33//. Fitoterapia. 2018, V.124. P.103–107.
- 9 Helal M. H. et al. One-step synthesis of chromene-3-carboxamide, bischromene, chromeno [3, 4-c] pyridine and bischromeno [3, 4-c] pyridine derivatives for antimicrobial evaluation //Journal of Chemical Research. 2010. V. 34, №. 8. P. 465-469.
10. Ammar Y. A. et al. Cyanoacetanilides intermediates in heterocyclic synthesis. Part 6: Preparation of some hitherto unknown 2-oxopyridine, bipyridine, isoquinoline and chromeno [3, 4-c] pyridine containing sulfonamide moiety //Arabian Journal of Chemistry. 2014. V. 7, №. 5. P. 615-622.
11. Elageamey A. G. et al. An efficient synthesis and antibacterial activity of pyrido [2, 3 - d]pyrimidine, chromeno [3, 4 - c] pyridine, pyridine, pyrimido [2, 3 - c] pyridazine, enediamines, and pyridazine derivatives //Journal of Heterocyclic Chemistry. 2016. V. 53, №. 6. P. 1801-1806.

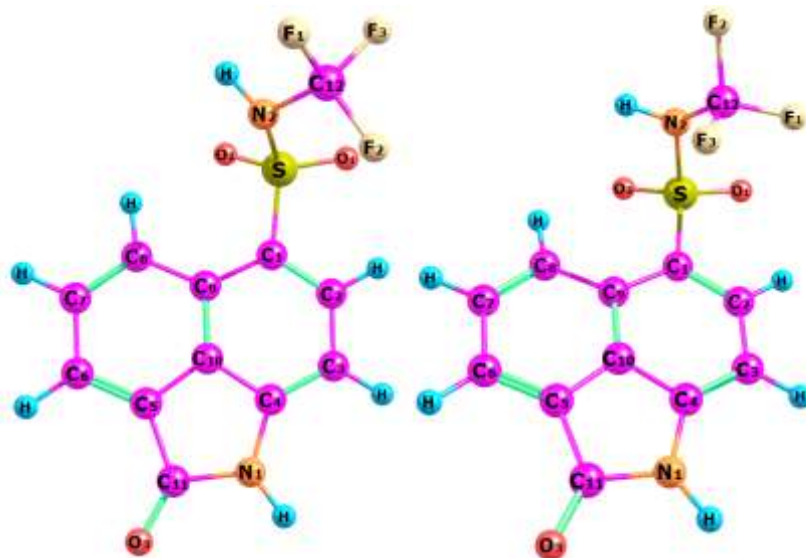
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КОНФОРМЕРОВ МОЛЕКУЛЫ ТРИФТОРМЕТИЛАМИДА 2-ОКСО-1,2-ДИГИДРО-БЕНЗО[CD]ИНДОЛ-6-СУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Петров В.М., Нухова Э.Т.

Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

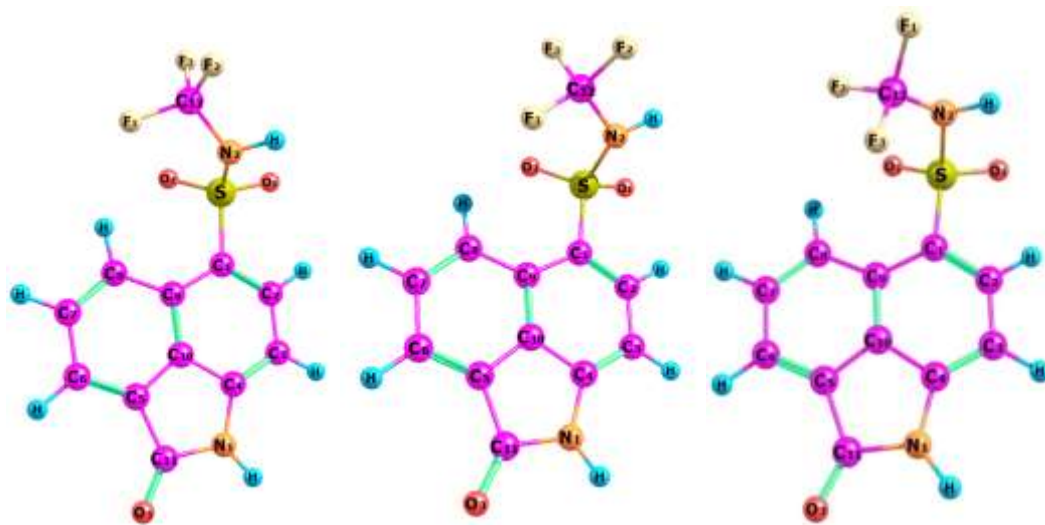
В данной работе выполнено теоретическое исследование геометрического строения конформеров молекулы трифторметиламида 2-оксо-1,2-дигидро-бензо[cd]индол-6-сульфоновой кислоты.

Квантово-химические расчёты проводились методом DFT (B3LYP/cc-pVTZ) с использованием расчетного комплекса GASSIAN 09. Было установлено, что данная молекула имеет 5 устойчивых конформеров, отличающихся положением сульфонтрифторметиламидной и трифтораимидной групп относительно плоскости индольного остова. Геометрическое строение конформеров исследуемой молекулы показано на рисунке.



Конформер 1

Конформер 2



Конформер 3

Конформер 4

Конформер 5

Структурные параметры конформеров молекулы трифторметиламида 2-оксо-1,2-дигидро-бензо[cd]индол-6-сульфоновой кислоты приведены в таблице. Основное различие в структуре конформеров связано с ориентацией трифторметильной группы относительно индольного остова молекулы. Так, в первом и втором конформерах трифторметильная группа направлена в сторону атома углерода C2 индольного остова. В третьем – пятом конформерах трифторметильная группа направлена в сторону второго кольца нафталинового фрагмента индольного остова (в сторону атома углерода C8). В четвертом и пятом конформерах связь S-N2 расположена в плоскости, практически перпендикулярной плоскости индольного остова, в первом – третьем конформерах связь S-N2 расположена в плоскости, наклоненной в сторону второго кольца нафталинового фрагмента индольного остова.

Большинство структурных параметров конформеров молекулы трифторметиламида 2-оксо-1,2-дигидро-бензо[cd]индол-6-сульфоновой кислоты имеют близкие значения. Основные различия связаны с ростом величины межъядерного расстояния C1-S от первого к пятому конформеру и заметным увеличением валентных углов C1-S-N2 и S-N2-C12 во втором и пятом конформерах.

На основании рассчитанных свободных энергий Гиббса было определено соотношение устойчивых конформеров (χ) при температуре 298 К.

Таблица

Структурные параметры устойчивых конформеров молекулы трифторметиламида 2-оксо-1,2-дигидро-бензо[cd]индол-6-сульфоновой кислоты (величины межъядерных расстояний даны в Å, углы в град)

Параметры	Конф. 1	Конф. 2	Конф. 3	Конф. 4	Конф. 5
r_e (C _{фен} -H) _{ср.}	1.080	1.080	1.080	1.080	1.080
r_e (C _{мет} -F) _{ср.}	1.343	1.344	1.343	1.344	1.344
r_e (C1-C9)	1.433	1.434	1.434	1.435	1.435
r_e (C1-C2)	1.380	1.380	1.380	1.381	1.381
r_e (C9-C10)	1.395	1.396	1.396	1.398	1.397
r_e (C1-S)	1.775	1.779	1.779	1.781	1.783
r_e (S-N2)	1.716	1.711	1.719	1.716	1.711
r_e (C12-N2)	1.415	1.410	1.418	1.412	1.410
\angle (C9-C1-C2)	120.8	120.7	120.8	120.7	120.7
\angle (C9-C1-S)	121.9	122.1	122.3	123.2	122.9
\angle (O1-S-O2)	121.4	121.8	122.0	121.9	122.3
\angle (C1-S-N2)	103.3	106.3	102.7	104.3	107.5
\angle (S-N2-C12)	122.9	125.5	122.7	123.9	126.5
\angle C9-C1-S-N2	69.7	74.1	76.8	92.1	88.28
\angle C9-C1-S-O1	-174.0	-170.8	-172.0	-160.0	-162.7
\angle C1-S-N2-H	-133.0	-93.5	95.6	121.3	84.1
\angle C1-S-N2-C12	89.4	52.9	-129.0	-99.1	-62.6
E, ккал/моль	0	1.010	1.087	0.986	1.439
G, ккал/моль	0	0.621	0.971	0.846	1.682
χ , %	54.4	19.0	10.5	13.0	3.1

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ПОЛИМОРФИЗМА ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДАМИ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

Пластун И.Л., Захаров А.А.

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.

Янтарная кислота является веществом, которое широко используется в фармакологии - в кардиологии, неврологии, эндокринологии, токсикологии и наркологии. Такое широкое применение вызывает интерес к улучшению физикохимических свойств, включая растворимость и биодоступность, поскольку низкая растворимость и слабая биодоступность лекарственных средств относятся к числу наиболее существенных проблем современной фармакологии. Одним из путей решения этой проблемы является получение новых полиморфных форм лекарственных средств с улучшенными физико-химическими свойствами. При этом вещество существует в различных кристаллических формах, имея одинаковый химический состав [1]. Особенности создаваемых полиморфных модификаций являются повышение скорости растворения, возможность снижения дозировки, снижение токсического или побочного действия [2]. Благодаря современным достижениям в области контроля полиморфизма, это свойство может рассматриваться как возможность получения более широкого спектра функциональных возможностей, например, в кристаллических формах, где соответствующий тип упаковки может быть выбран или даже создан.

В работе производится анализ конформеров янтарной кислоты путем исследования структур и ИК спектров, а также анализа энергий.

Исследуемым веществом является янтарная кислота $C_4H_6O_4$, широко используемая в фармацевтике кардиологии, неврологии, эндокринологии, токсикологии. Янтарная (Рис. 1), или бутандиовая кислота представляет собой дикарбоновую кислоту, состоящую из четырех атомов углерода и встречающуюся в растительных и животных тканях.

Было произведено сравнение численно рассчитанного и экспериментального ИК спектров. В экспериментальной смеси использовались несколько видов конформеров, для наглядного сравнения экспериментального и рассчитанного спектра был составлен комбинированный спектр из спектров четырех конформеров янтарной кислоты (Рис. 1(II)).

Все процедуры молекулярного моделирования были проведены с использованием программного комплекса Gaussian 09, который широко применяется для решения задач молекулярного моделирования в различных сферах вычислительной физики и химии. Для расчетов использовался функционал B3LYP и базисный набор 6-31G.

Были рассчитаны различные варианты конформеров молекулы янтарной кислоты. В каждом новом варианте производился поворот группы $-COOH$ на 6° в каждом новом варианте [3]. Схема поворотов показана на рисунке 1а.

Всего было рассчитано 20 вариантов, из которых энергетический порог существования конформера реализуется для вариантов 1-3 (Таблица 1).

Таблица 1.

Величины энергий первых четырех вариантов конформеров янтарной кислоты, где 1 a.u. = 27.21162 eV = 1 Hartree = 219470,418 cm^{-1}

№ Варианта	Энергия a.u.	Разность энергии cm^{-1}
0.	-456.962174417	
1.	-456.959116648	671
2.	-456.957441633	1039
3.	-456.953204710	1968

На рис. 1 видно, что валентные колебания связей -ОН групп проявляются на частоте 3391 см^{-1} . На частоте 2832 см^{-1} проявляются симметричные валентные колебания связей -СН групп. Частота 2868 см^{-1} соответствует асимметричным валентным колебаниям связей -СН групп. Частота 2868 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связей -СН групп. Частота 1750 см^{-1} соответствует валентным колебаниям С=О связи. На частоте 1410 см^{-1} проявляются колебания группы -СОН. Частота 1240 см^{-1} соответствует колебаниям С-О связи. Частоты 1200 см^{-1} и 1379 см^{-1} соответствуют колебаниям группы CH_2 .

В ИК спектрах конформеров янтарной кислоты валентные колебания связей -ОН групп проявляются на частотах 3391 см^{-1} и 3071 см^{-1} . На частоте 2832 см^{-1} проявляются симметричные валентные колебания связей -СН групп.

Оценка вариантов структур производилась на основе разницы энергий конформеров (разность между первым и вариантами 0-3), наиболее оптимальными являются варианты с наименьшими показателями (см. таблицу 1).

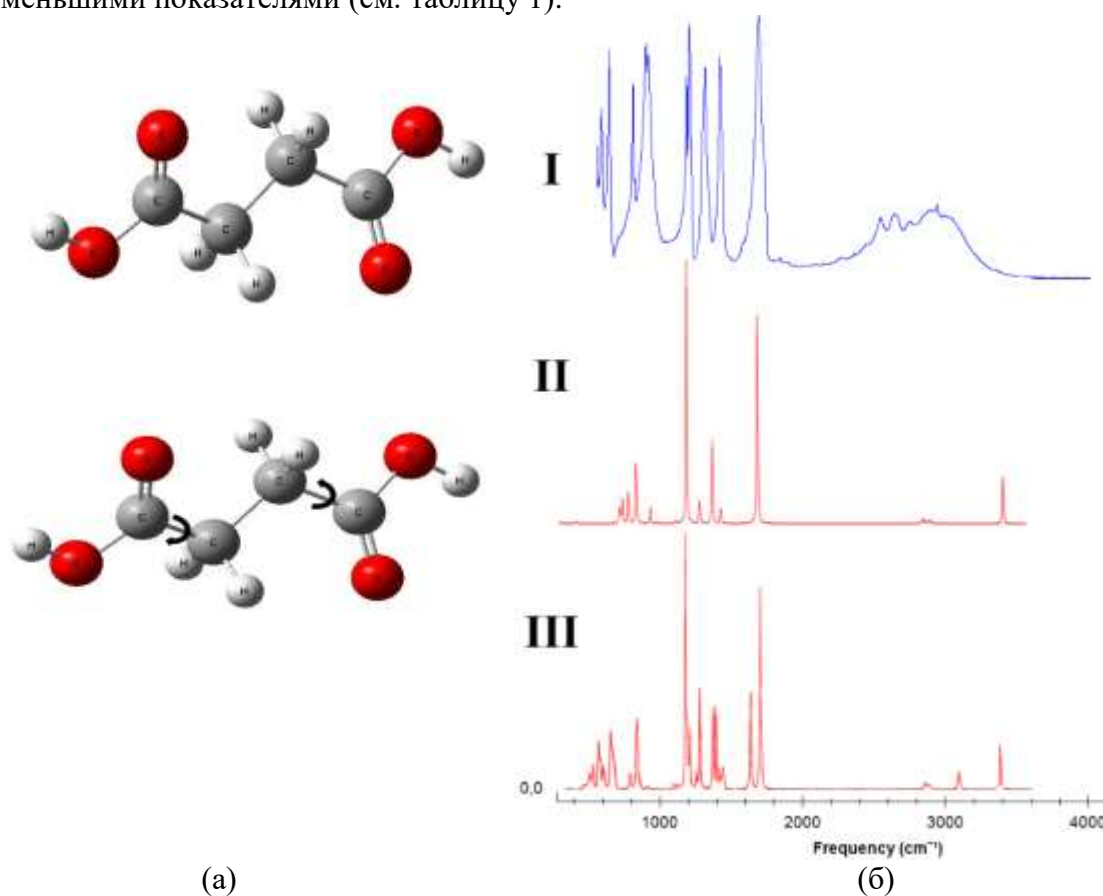


Рис. 1. Рассчитанные структуры (а) с направлениями поворотов и ИК спектры (б): I – экспериментальный ИК спектр янтарной кислоты $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$, II – рассчитанный ИК спектр янтарной кислоты, III – комбинированный ИК спектр нескольких конформеров янтарной кислоты

Для выявления роли водородных связей были рассчитаны варианты конформеров димера (Рис.2) янтарной кислоты. Схема поворота частей молекулы сводилась в поворотам групп COOH и групп возле димерного кольца. Как и в случае одиночной молекулы, поворот производился на величину в 6° . Характеристики наиболее оптимальных вариантов конформеров представлены в таблице 2. На частоте 2966 см^{-1} проявляются валентные колебания связей -ОН групп димерного кольца. Валентные колебания связей -ОН групп на краях димера проявляются на частоте 3391 см^{-1} . На частоте 2832 см^{-1} проявляются симметричные валентные колебания связей -СН групп. Частота 2871 см^{-1} соответствует асимметричным валентным колебаниям связей -СН групп.

Величины энергий конформеров димера янтарной кислоты

№ Варианта	Энергия – а.е.	Разность энергии см ⁻¹
0.	-913.955003726	
1.	-913.954788563	165
2.	-913.954167244	673

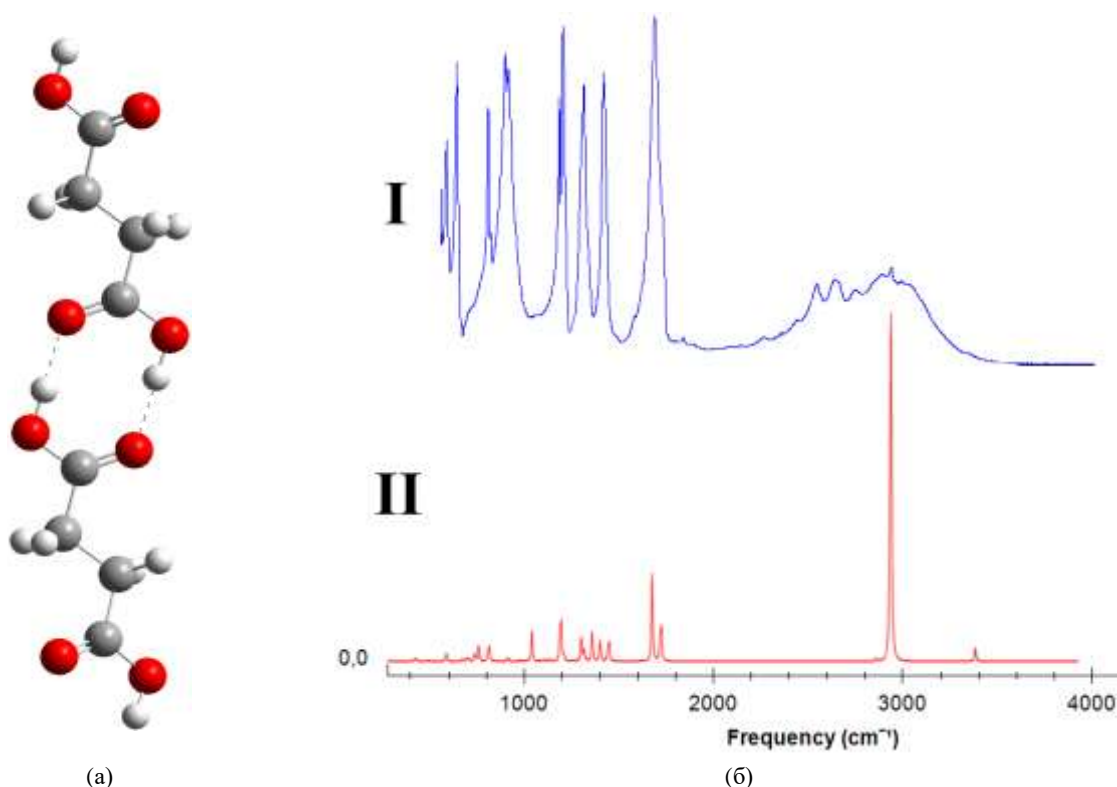


Рис. 2. Рассчитанная структура (а) и ИК спектры (б) димера янтарной кислоты:

I - экспериментальный, II – рассчитанный.

В ходе исследования были рассмотрены различные варианты структур янтарной кислоты, в результате чего за счёт анализа разностей энергий были найдены варианты конформеров, как для одной молекулы, так и для димера янтарной кислоты. Исследовано влияние образования водородных связей на ИК спектры и комплексообразование полиморфных модификаций янтарной кислоты в кристаллической форме. Полученные данные могут быть использованы в ходе создания полиморфных модификаций янтарной кислоты с улучшенными физико-химическими характеристиками.

1. Gentili D., Gazzano M., Melucci M., Jones D., Cavallini M. Polymorphism as an additional functionality of materials for technological applications at surfaces and interfaces // *Chemical Society Reviews*. 2019. V.48(9). P. 2502-2517.

2. Zhou Y., Wang J., Xiao Y., Wang T., Huang, X. The effects of polymorphism on physicochemical properties and pharmacodynamics of solid drugs // *Current Pharmaceutical Design*. 2018. V.24(21). P. 2375-2382.

3. Бабков Л.М., Пучковская Г.А., Макаренко С.П., Гаврилко Т.А. ИК спектроскопия молекулярных кристаллов с водородными связями. – Киев: Наукова думка, 1989. -160 с.

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА НА ОКСИДЕ ВАНАДИЯ

Романовская Ю.А., Пичугина Д.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Переработка природного газа (метана), который является быстро возобновляемым ресурсом, в настоящее время является актуальной проблемой. На данный момент можно выделить два направления. Первое, это синтез небольших органических молекул. Второе направление связано с получением водородного топлива.

Каталитическое окисление метана до метанола и формальдегида на оксидах переходных металлов является активной областью исследования [1-3]. Одним из катализаторов этого процесса является оксид ванадия. Механизм реакции и строение активных центров ванадиевых катализаторов активно обсуждается. Данная работа посвящена установлению механизма окисления метана до метанола на модельных V_2O_5 и $V_2O_5@Ti$ катализаторах и с использованием квантово-химического подхода.

В качестве модели активного центра катализатора рассмотрен кластер V_4O_{10} [4], структура которого в газовой фазе экспериментально изучена, и биметаллический кластер V_3TiO_{10} , имеющий схожее адамантановое строение [5]. Моделирование в кластерном подходе включало следующие этапы: расчет структур изучаемых кластеров (рис.1(а)), их комплексов с метаном (рис.1(б)), возможных интермедиатов и продуктов, локализацию переходных состояний и построение сечения поверхности потенциальной энергии для отдельных стадий с использованием теории функционала плотности РВЕ и программы Природа.



Рис. 1. (а) Оптимизированные структуры метана и кластера V_4O_{10} ;
(б) Структура переходного состояния метана с кластером V_3TiO_{10} .

В докладе будут представлены рассчитанные кинетические и термодинамические величины стадий рассмотренного механизма окисления метана до метанола на разных моделях и проведено их сопоставление с имеющимися экспериментальными и теоретическими данными.

1. Nguyen L.D., Loridant S., Launay H., Pigamo A., Dubois J.L, Millet J.M.M. Study of new catalysts based on vanadium oxide supported on mesoporous silica for the partial oxidation of methane to formaldehyde: Catalytic properties and reaction mechanism // *Journal of Catalysis*. 2006. V. 237, № 1. P.38-48.

2. Yang E., Lee J.G., Park E.D., An K. Methane oxidation to formaldehyde over vanadium oxide supported on various mesoporous silicas // *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2021. V. 38. P.1224–1230.

3. Fernando A., Dimuthu K.L., Weerawardene M., Karimova N.V., Aikens C.M. Quantum mechanical studies of large metal, metal oxide, and metal chalcogenide nanoparticles and clusters // *Chem. Rev.* 2015. V. 115. P.6112–6216.

4. Janssens E., Santambrogio G., Brümmer M., Wöste L. Isomorphous substitution in bimetallic oxide clusters. // *PRL*. 2006, V. 96. P.233401.

5. Helmich B., Sierka M., Dobler J., Sauer J. Structure and properties of bimetallic titanium and vanadium oxide clusters. // *Phys. Chem.* 2014, V. 16. P.8441-8447.

СТРОЕНИЕ, СИНТЕЗ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСА ОКТАХЛОРЗАМЕЩЕННОГО ПИРАЗИНОПОРФИРАЗИНА С ГАЛЛИЕМ

Рыжов И.В., Ерошин А.В., Финогенов Д.Н., Жабанов Ю.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет

Макроциклы на основе порфиразинов являются перспективными материалами, которые можно использовать в различных областях – в катализе, органической электронике, оптических устройствах и в биомедицинских приложениях. Помимо этого порфиразины также могут использоваться в качестве строительных блоков для новых функциональных материалов. Тщательное изучение как электронного, так и геометрического строения металлопорфиразинов является необходимым для объяснения химических, биологических и физических свойств этого класса соединений.

Оптимизация структуры молекулы октахлорзамещенного пиразинопорфиразина с галлием проводилась при помощи программного пакета Firefly с использованием функционала PBE0 в комбинации с базисным набором def2-TZVP. Моделирование электронного спектра поглощения проводилось методом TDDFT. Количество рассчитанных возбужденных состояний составляло 30.

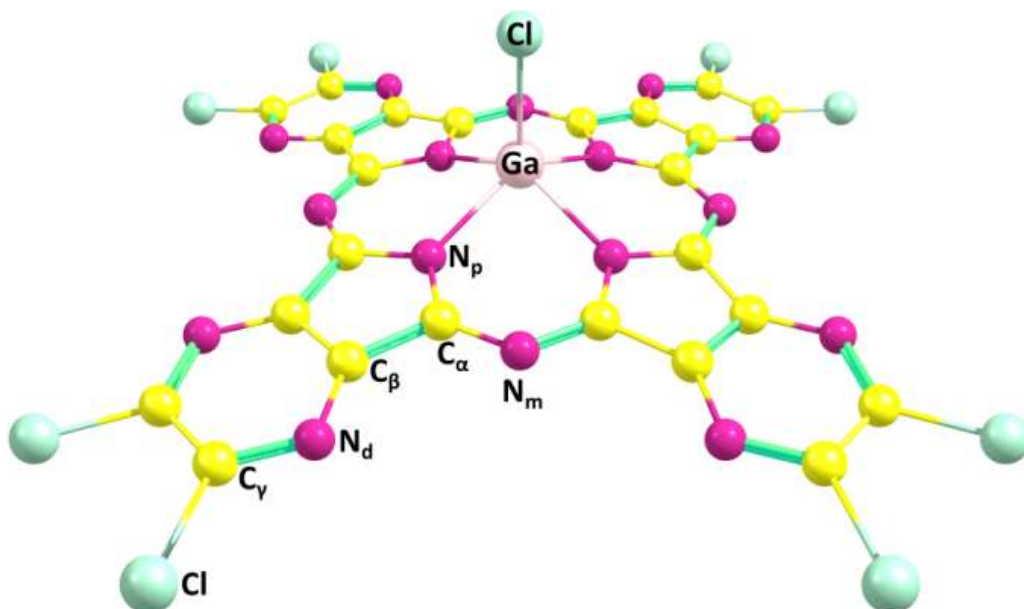


Рис. 1. Структура комплекса октахлорзамещенного пиразинопорфиразина с галлием.

Исследуемое соединение имеет типичное для подобных классов соединений строение (рис.1), симметрию C_{4v} и небольшое искажение макроцикла типа «dome». Это связано с наличием аксиально расположенного лиганда, роль которого здесь выполняет атом Cl. Стоит отметить, что выход металла из полости макроцикла также может быть следствием его большого ионного радиуса.

Рассчитанные параметры длин связей и валентных углов приведены в табл.1. Исходя из приведенных в ней данных, можно отметить, что длины связей C-N имеют значение в пределах 1.306-1.368 Å, что лучше всего согласуется с наличием двойных связей, длина которых обычно составляет порядка 1.34 Å. Связей типа C-C в рассматриваемом соединении лишь две, причем связь C_{β} - C_{β} более напоминает двойную связь (порядка 1.35 Å), тогда как длина связи C_{α} - C_{β} , равная 1.450 Å, занимает промежуточное положение между одинарной (порядка 1.54 Å) и двойной (порядка 1.35 Å) связью.

Таблица 1.

Длины связей и величины валентных углов в молекуле октахлорзамещенного пиразинопорфирина с галлием

Параметр	Значение	Параметр	Значение
M-N _p	2.020	C _γ -Cl	1.710
M-L _{ax}	2.179	∠(L _{ax} MN _p)	104.3
N _p -C _α	1.368	∠(MN _p C _α)	124.5
C _α -N _m	1.310	∠(N _p C _α N _m)	128.1
C _α -C _β	1.450	∠(C _α N _m C _α ')	123.2
C _β -C _β	1.387	∠(C _α C _β N _d)	130.2
C _β -N _d	1.329	∠(C _β N _d C _γ)	115.0
N _d -C _γ	1.306	M-X	0.499

Рассчитанный электронный спектр поглощения приведен на рис. (2). Как видно, он содержит несколько полос, характерных для данного типа соединений. Так, полоса с длиной волны λ_1 описывается состоянием 1^1E , образованным преимущественно переходом ВЗМО-НСМО. Схожая ситуация, пусть и с меньшим вкладом перехода ВЗМО-НСМО, наблюдается в состоянии 4^1E , относящемся к полосе поглощения с длиной волны λ_2 . В случае же полосы поглощения с длиной волны λ_3 наибольший вклад вносит переход ВЗМО-3 - НСМО.

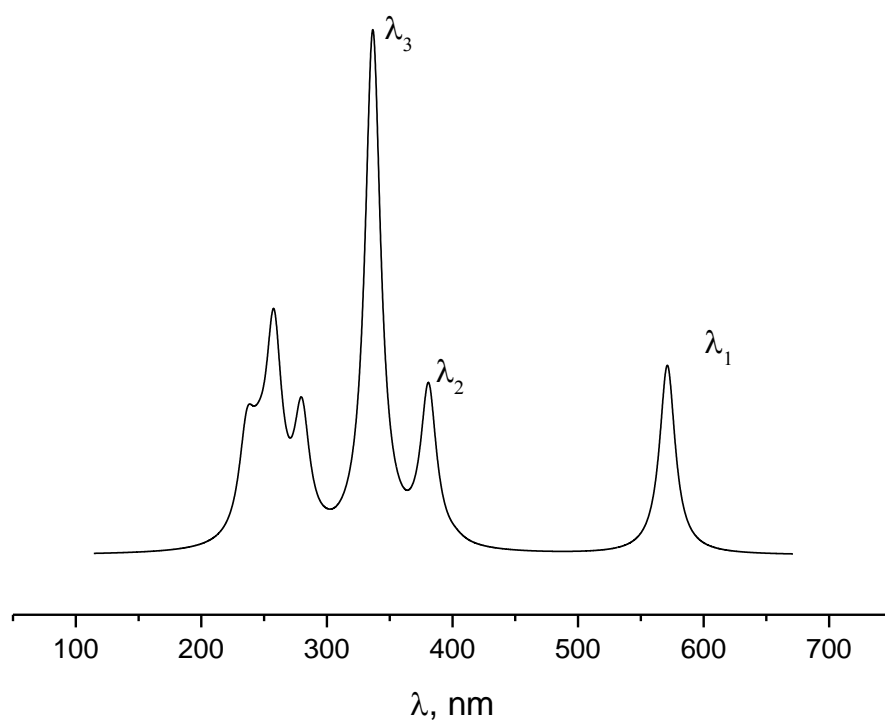


Рис.2. Смоделированный электронный спектр поглощения комплекса октахлорзамещенного пиразинопорфирина

Наибольший интерес представляют орбитали ВЗМО-3, ВЗМО-2, ВЗМО-1, ВЗМО и НСМО. Их вид приведен на рис. 3

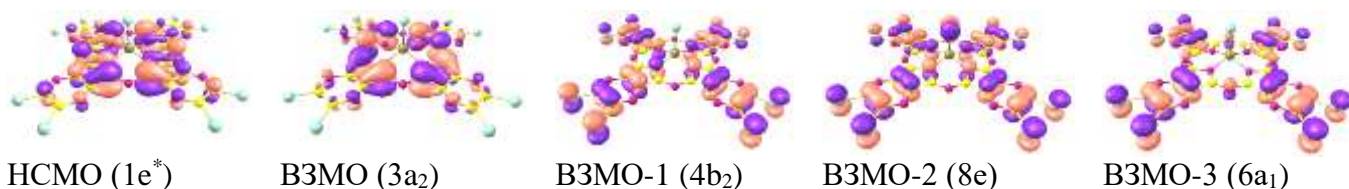


Рис.3 Виртуальные молекулярные орбитали комплекса октахлорзамещенного пиразинопорфирина с галлием

Таким образом видно, что в полосы с наибольшей длиной волны вносят вклад электронные переходы с МО, состоящих преимущественно из АО атомов лиганда, тогда как переходы с МО, охватывающих аксиально расположенный лиганд с металлом вносят существенный вклад в состояния, характеризующие поглощение коротковолновой области спектра. В связи с этим можно сделать вывод о том, что даже при изменении металла в полости лиганда характер спектра изменится очень незначительно.

На энергетической диаграмме МО (рис. 4) можно видеть картину, характерную для многих подобных макроциклов. Разность энергии ВЗМО-НСМО составляет 2.528 эВ. Это можно объяснить наличием периферийных электроноакцепторных заместителей, влияющих на граничные МО.

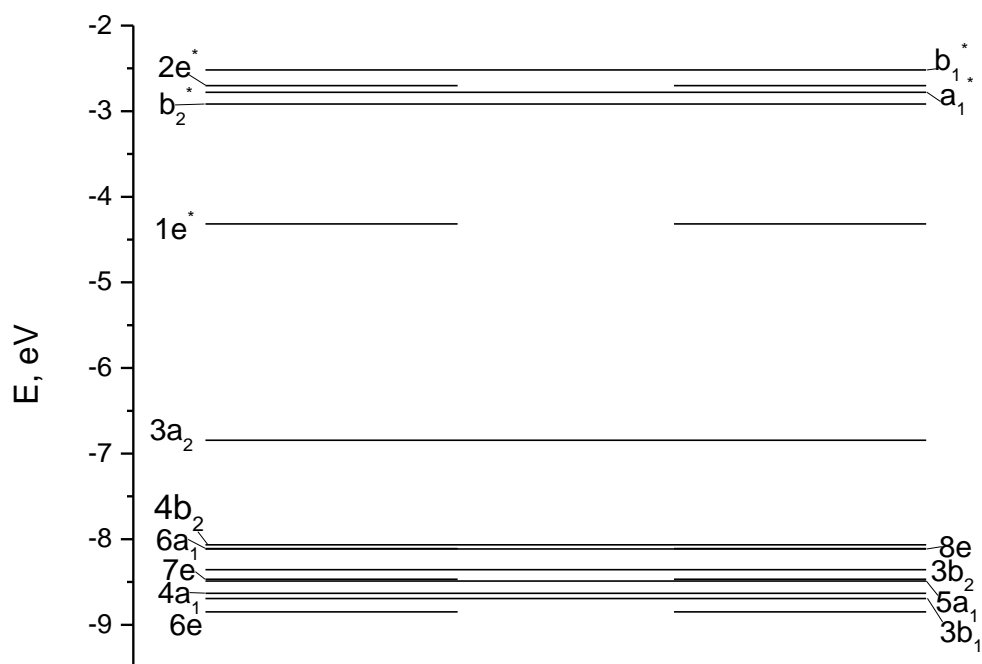


Рис. 4. Энергетическая диаграмма молекулярных орбиталей

Синтез октахлорпиразинопорфиринов переходных металлов 13-й группы является реакцией циклотетрамеризации динитрила с солью металла. Синтез проводился при сплавлении реагентов в течение 10 минут при температурах от 200 до 220 °С. Очистка данных соединений проводилась методом колоночной хроматографии и промыванием твёрдых соединений метанолом и дихлорметаном.

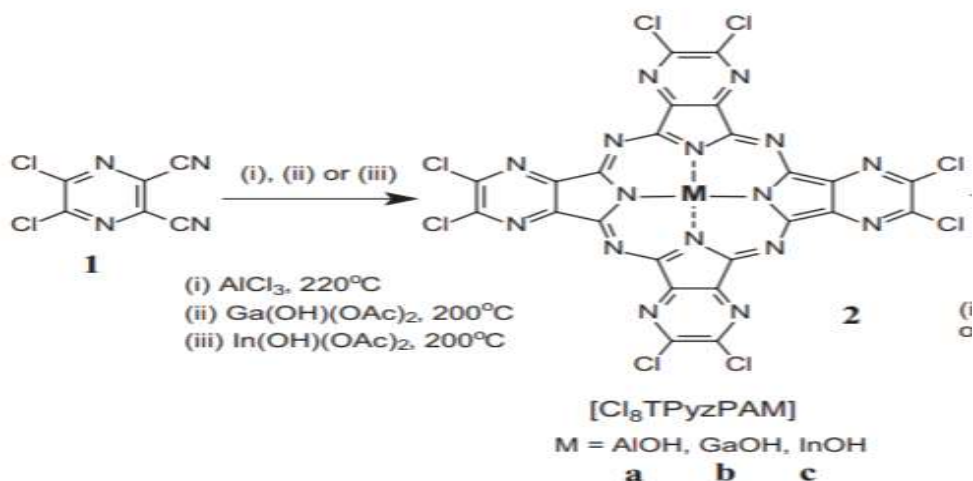


Схема 1. Схема синтеза октахлорпиразинопорфиринов переходных металлов.

Исследование состава пара над изучаемым веществом было проведено с использованием магнитного масс-спектрометра МИ-1201. Твердый образец был испарен из эффузионной ячейки Кнудсена из молибдена. Отношение площади испарения к площади эффузионного отверстия ячейки составляло около 1000. Температуру ячейки измеряли с помощью вольфрам-рениевой термопары W-Re 5/20. Масс-спектры регистрировали в вакууме 10^{-7} Торр. Ускоряющее напряжение составляло 4.5 кВ. Добиться конгруэнтного перехода данного вещества в газовую фазу не удалось. При нагревании вещества до 820 К в спектре молекулярный ион обнаружен не был. В масс-спектре присутствуют ионы, соответствующие примененным при очистке растворителям. При этом ионов, которые могли бы быть отнесены к продуктам разложения комплекса, также не обнаружено в спектре. Пример масс-спектра, зарегистрированного при температуре 820 К и ионизирующем напряжении 50 В представлен на рисунке 5.

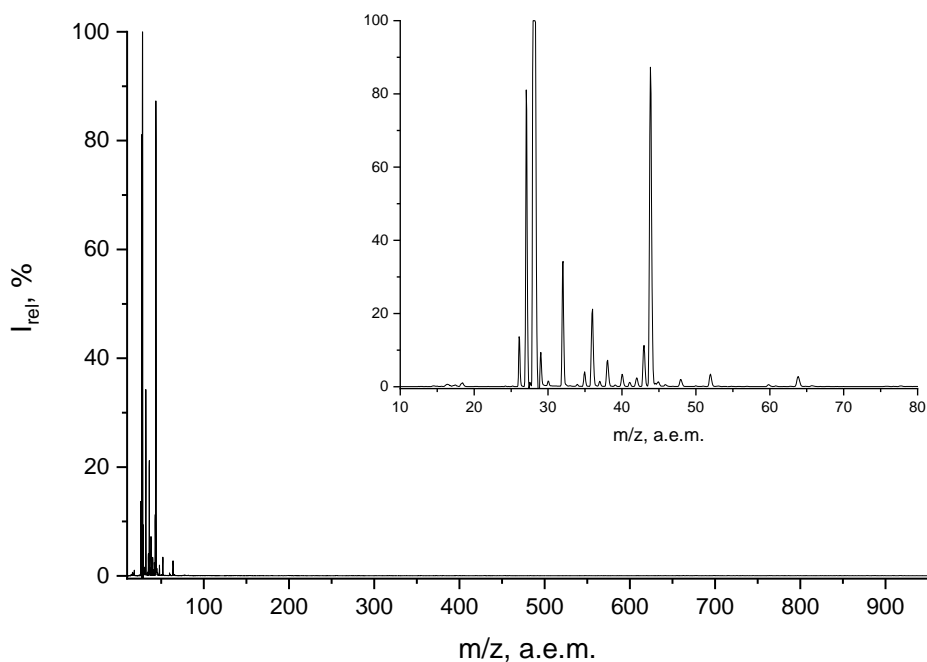


Рис. 5. Масс-спектр комплекса октахлорзамещенного пиразинопорфирина с галлием (III)

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 21-73-10126.

ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ РЕЛЯТИВИСТСКИЕ РАСЧЕТЫ КОНСТАНТ ЭКРАНИРОВАНИЯ И ХИМИЧЕСКИХ СДВИГОВ ЯМР ПЕНТААММИНАКВАКОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА, РОДИЯ И ИРИДИЯ

Самульцев Д.О., Семенов В.А., Кривдин Л.Б.

ФГБУН Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения РАН

В настоящее время, параллельно с заметным прогрессом в современных методах и приборах ядерного магнитного резонанса (ЯМР), мы наблюдаем и беспрецедентно быстрое развитие теоретических и вычислительных методов в области спектроскопии ЯМР [1]. В этом направлении ЯМР-ориентированные расчеты на разных уровнях теории, наряду с релятивистскими расчетами для тяжелых ядер, быстро развиваются, проникая в различные области химии, в частности, – в химию комплексов переходных металлов.

Недавно мы рассмотрели перспективы расчетов химических сдвигов ЯМР применительно к комплексам переходных металлов, таким как классический цисплатин и трансплатин [2], а так же – к бисглицинатам железа (II), кобальта (III) и никеля (II) [3] как на нерелятивистском, так и на четырехкомпонентном релятивистском уровнях теории. Основным результатом этих исследований было установление того, что для азота и кислорода наблюдались существенные дезэкранирующие релятивистские поправки, в то время как для углерода они были довольно малы, а для протонов – пренебрежимо малы. В данной работе были проведены нерелятивистские и четырехкомпонентные релятивистские расчеты констант экранирования ^1H , ^{15}N , ^{59}Co , ^{103}Rh и ^{193}Ir и химических сдвигов ЯМР ^1H , ^{15}N пентаамминоаквакомплексов кобальта(III), родия(III) и иридия(III) методом функционала электронной плотности.

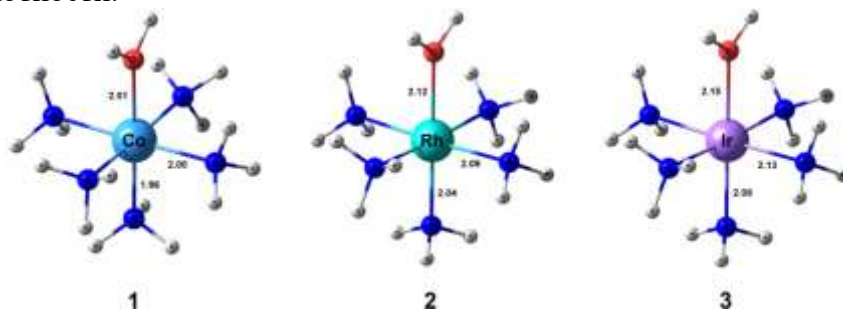


Рис. 1. Структура исследуемых комплексов.

Все расчеты констант экранирования ^1H , ^{15}N , ^{59}Co , ^{103}Rh и ^{193}Ir были выполнены как на нерелятивистском уровне при использовании функционала PBE0, так и на четырехкомпонентном релятивистском уровне теории при использовании функционала 4PBE0 в рамках программы Dirac 2016. В проведенных расчетах релятивистский триплетно-расщепленный базис Дайлла, dyall.cv3z, был помещен на "тяжелые" атомы кобальта, родия и иридия, в то время как "легкие" атомы, водород, азот и кислород, были заданы базисом Йенсена триплетного уровня с диффузными функциями, aug-pcS-2.

В ходе проведенных расчетов заметные дезэкранирующие релятивистские поправки были обнаружены для констант экранирования (химических сдвигов) азота, тогда как эти поправки оказались незначительными для протонов. Для переходных металлов кобальта, родия и иридия релятивистские поправки к их константам ядерного магнитного экранирования оказались довольно малыми для кобальта и родия (около 5–10%), в то время как для иридия они были существенно больше (до 70%).

Таблица 1.

Константы экранирования и химические сдвиги ЯМР ^1H (м.д.) аминогрупп в комплексах **1-3**, рассчитанные на нерелятивистском и четырехкомпонентном релятивистском уровнях

№	Формула	$\sigma_{\text{нр}}(^1\text{H})$	$\sigma_{\text{рел}}(^1\text{H})$	$\Delta\sigma_{\text{рел}}(^1\text{H})$	$\delta_{\text{нр}}(^1\text{H})$	$\delta_{\text{рел}}(^1\text{H})$
<i>транс</i>						
1	$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}$	29.34	29.39	0.05	-4.23	-4.29
2	$\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}$	28.25	27.87	-0.38	-3.14	-2.77
3	$\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}$	28.06	26.85	-1.21	-2.95	-1.75
<i>цис</i>						
1	$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}$	28.53	28.21	-0.32	-3.42	-3.11
2	$\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}$	28.17	27.91	-0.26	-3.06	-2.81
3	$\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}$	27.99	27.11	-0.88	-2.88	-2.01

Таблица 2.

Константы экранирования и химические сдвиги ЯМР ^{15}N (м.д.) комплексов **1-3**, рассчитанные на нерелятивистском и четырехкомпонентном релятивистском уровнях, в сравнении с экспериментом

№	Формула	$\sigma_{\text{нр}}(^{15}\text{N})$	$\sigma_{\text{рел}}(^{15}\text{N})$	$\Delta\sigma_{\text{рел}}(^{15}\text{N})$	$\delta_{\text{нр}}(^{15}\text{N})$	$\delta_{\text{рел}}(^{15}\text{N})$	Эксп.
<i>транс</i>							
1	$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}$	230.9	248.0	17.1	-450.8	-432.2	-441.0
2	$\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}$	211.4	252.2	40.8	-431.3	-435.8	-431.0
3	$\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}$	209.9	281.7	71.8	-429.8	-461.4	-459.0
<i>цис</i>							
1	$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}$	203.4	230.2	26.8	-423.3	-416.8	-417.0
2	$\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}$	195.3	221.0	25.7	-415.2	-408.8	-412.0
3	$\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}$	195.9	241.9	46.0	-415.8	-426.9	-422.0

Таблица 3.

Релятивистские поправки к константам экранирования ЯМР (м.д.) кобальта, родия и иридия в комплексах **1-3**, рассчитанные на уровне 4PBE0/dyall.cv3z

№	Формула	Ядро	$\sigma_{\text{нр}}$	$\sigma_{\text{рел}}$	$\Delta\sigma_{\text{рел}}$	$\Delta\sigma_{\text{рел}}, \%$
1	$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}$	^{59}Co	-19128.1	-18236.5	891.6	4.7
2	$\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}$	^{103}Rh	-7420.4	-6684.6	735.8	9.9
3	$\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}$	^{193}Ir	-6432.4	-2098.7	4333.7	67.4

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 21-73-00182

1. Sauer S.P.A. Molecular Electromagnetism. A Computational Chemistry Approach // University Press, Oxford, 2012. ISBN: 9780199575398.

2. Semenov V.A., Rusakov Y.Y., Samultsev D.O., Krivdin L.B. Geometries and NMR properties of cisplatin and transplatin revisited at the four-component relativistic level // Mendeleev Commun. 29 (2019) 315-317

3. Semenov V.A., Samultsev D.O., Rusakova I.L., Krivdin L.B. Computational Multinuclear NMR of Platinum Complexes: A Relativistic Four-Component Study// J. Phys. Chem. A 123 (2019) 4908-4920

ПОИСК ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ИНГИБИТОРОВ 3CL^{pro} ПРОТЕАЗЫ SARS-COV-2 МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДОКИНГА

Семенов В.А., Кривдин Л.Б.

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН

В продолжение поиска потенциальных препаратов, ингибирующих коронавирус тяжелого острого респираторного синдрома 2 (SARS-CoV-2), для выявления ингибиторов главной протеазы (3CL^{pro} или M^{pro}) этого вируса среди ряда природных соединений различного строения в данной работе был использован подход, основанный на методе молекулярного докинга. В дополнение к основной цели исследования, в настоящей работе была решена задача достоверного определения стереохимической структуры изучаемых алкалоидов и терпенов в рамках формализма искусственной нейросети.

Для анализа структурных особенностей, которые имеют решающее значение для связывания M^{pro} SARS-CoV-2, был выбран ряд из 24 природных объектов, которые ранее продемонстрировали высокий потенциал ингибирования M^{pro}. Все соединения были состыкованы с выбранной трехмерной структурой протеазы (PDB ID: 6LU7). Результаты проведенных симуляций были проанализированы на основе способности лигандов воспроизводить основные закономерности взаимодействия нативного лиганда (N3) с карманом связывания главной протеазы. Было установлено, что наилучшие энергии координации лиганд-белок составляют около -11 ккал/моль. Кроме того, для проверки используемого протокола докинга и оценки аффинности нативного лиганда N3 с каталитической диадой Cys145-His41 также был проведен редокинг N3-M^{pro}. Проведенный анализ показал, что соединения выбранного ряда, по прогнозам, имеют хорошую комплементарность к активному центру M^{pro} (Рисунок 1), повторяя положение стыковки, что значительно соответствует характеру взаимодействия нативного лиганда. На основании проведенного исследования ожидается, что полученные результаты будут стимулировать дальнейшие исследования, направленные на разработку конкретных препаратов против COVID-19 на основе гомологичных рядов изученных соединений.

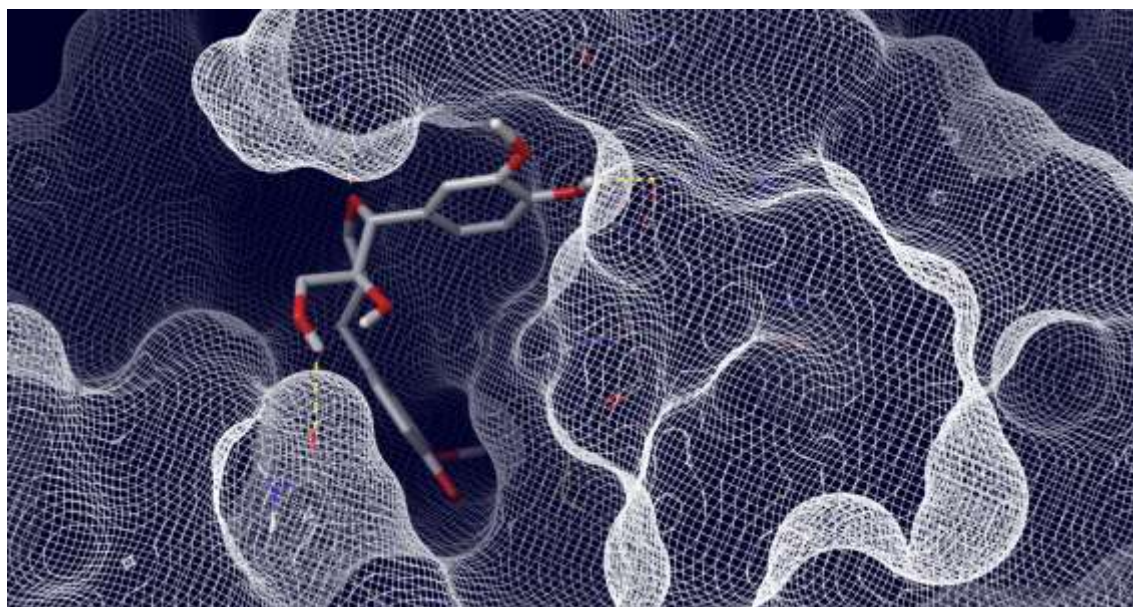


Рис. 1. Взаимодействие молекулы берберола с активным центром M^{pro} SARS CoV-2.

НАЧАЛЬНАЯ СТАДИЯ РАДИКАЛЬНО-КООРДИНАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЛЛИЛХЛОРИДА В ПРИСУТСТВИИ ФЕРРОЦЕНА

Смирнов А.В., Диниахметова Д.Р., Колесов С.В.

Уфимский Институт химии – обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного научного учреждения
Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук

Контролируемый синтез аллильных полимеров в присутствии металлокомплексов по механизму радикально-координационной полимеризации [1-3] позволил бы получить продукты с высокими молекулярными массами, благодаря росту цепи на живущих координационных активных центрах, строение которых было определено для радикально-координационной полимеризации стирола и метилметакрилата в присутствии металлоценов [3]. Однако данных по эффективности металлоценов в радикальной полимеризации аллильных мономеров и механизму таких процессов практически нет. Знание механизма радикально-координационной полимеризации аллильных мономеров в присутствии металлокомплексов и определение термодинамических параметров элементарных актов данных процессов необходимо для кинетического моделирования с последующим определением условий синтеза аллильных полимеров с заданными свойствами.

В данной работе проведено теоретическое исследование механизма начальной стадии радикально-координационной полимеризации аллильных мономеров в присутствии металлоценов на примере аллилхлорида (АХ) и ферроцена. Квантово-химическое моделирование всех возможных элементарных актов радикально-координационной полимеризации аллилхлорида в присутствии ферроцена (**1**) проведено DFT методом (функционал PBE, базис 3z) с использованием программы «Природа». Радикал роста моделировали мономерным звеном с присоединенной CH_3 -группой, описывающей всю оставшуюся часть полимерной цепи.

Ферроцен способен взаимодействовать с компонентами полимеризационной смеси (инициатором, радикалами роста и мономером). Взаимодействие ферроцена с инициаторами и инициирующими радикалами методами квантово-химического моделирования подробно рассмотрено в [3]. Квантово-химическое моделирование взаимодействия молекулы аллилхлорида с ферроценом показало, что ввиду больших энергетических барьеров практически невозможны ни координация молекулы мономера двойной связью по атому железа ($\Delta H^\circ = 158.6$ кДж/моль, $\Delta H^\ddagger = 187.4$ кДж/моль), ни реакции отрыва атома хлора от аллилхлорида атомом железа ферроцена ($\Delta H^\circ = 175.2$ кДж/моль, $\Delta H^\ddagger = 265.3$ кДж/моль).

Более вероятным представляется взаимодействие ферроцена с растущими радикалами роста АХ по двум направлениям: 1) координация по атому железа (**3**, схема 1), 2) присоединение радикала роста АХ по циклопентадиенильному кольцу (**2**, схема 1). По термодинамическим характеристикам видно, что протекание первой реакции в полимеризационной системе маловероятно.

Таким образом, из всех возможных и рассмотренных реакций ферроцена с мономером и радикалом роста, по-видимому, происходит лишь присоединение растущего АХ радикала к циклопентадиенильному (Ср) кольцу с образованием интермедиата **2** (схема 1). Спиновая плотность на нем практически полностью сосредоточена на атоме Fe и составляет 0.98 а.е. Данный интермедиат при дальнейших взаимодействиях с радикалом роста АХ и молекулой мономера способен превратиться в активный центр координационного роста цепи.

Предполагалось, что мономер способен координироваться по атому железа интермедиата **2** благодаря радикальной природе последнего (**5**, схема 1). Однако энергетический барьер такой реакции выше барьера координации радикала роста АХ по атому железа в интермедиате **2** (**4**, схема 1). Кроме того, несмотря на то, что свободный электрон сосредоточен на атоме железа, интермедиат **2** способен присоединять радикал

роста по CrR и свободному Cr кольцу (схема 2). При присоединении аллилхлоридного радикала к CrR по атомам 3 и 4 (нумерация атомов углерода интермедиата **2** приведена на схеме 2) атом водорода отрывается от атома углерода CrR , к которому присоединяется второй радикал роста (реакция I), или от атома 1 (реакция II), и координируется по атому железа (схема 2). Присоединение радикала роста AX по атомам 2 и 5 приводит к образованию двухэлектронной трехцентровой связи (реакция III, схема 2). Термодинамические характеристики этих реакций представлены в таблице 1.

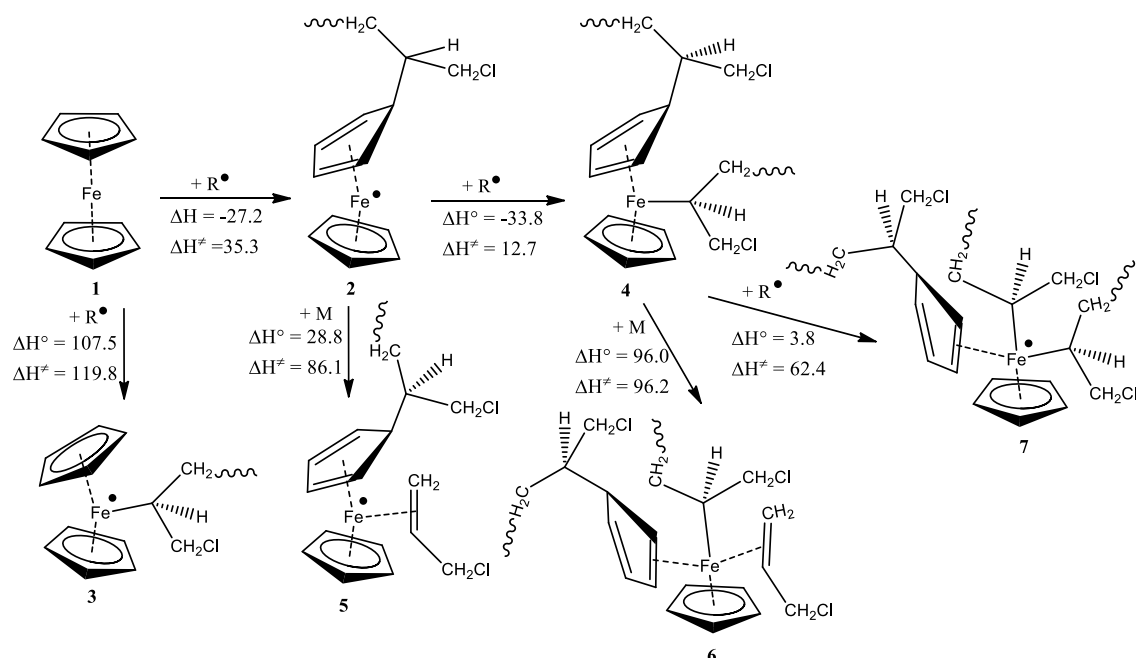


Схема 1. Схема участия ферроцена в начальной стадии радикально-координационной полимеризации аллилхлорида. Величины ΔH° и ΔH^\ddagger выражены в кДж/моль

При присоединении радикала роста AX по всем пяти атомам углерода (1'-5') свободного Cr кольца интермедиата **2** водород отрывается от атома 1 и координируется по атому Fe (схема 2). Термодинамические характеристики этой реакции (IV) представлены в таблице 2.

Таблица 1

Термодинамические характеристики ($\Delta H^\circ/\Delta H^\ddagger$, кДж/моль) присоединения радикала роста AX к атомам углерода CrR интермедиата **2** (реакции I-III)

Реакция	Атом			
	2	3	4	5
I	—	-97.6/56.1	-106.9/51.3	—
II	—	-104.5/56.1	-94.3/57.5	—
III	-118.9/52.2	—	—	-118.9/49.0

Таблица 2

Термодинамические характеристики ($\Delta H^\circ/\Delta H^\ddagger$, к Дж/моль) присоединения радикала роста AX к пяти атомам углерода CrR интермедиата **2** (реакция IV)

Реакция	Атом				
	1'	2'	3'	4'	5'
IV	-127.8/13.0	-104.4/29.4	-102.3/29.4	-102.2/28.2	-97.0/27.6

По результатам квантово-химического моделирования взаимодействия интермедиата **2** с AX и радикалом роста видно, что с термодинамической точки зрения наиболее вероятна координация радикала роста по атому железа и присоединение по свободному Cr кольцу интермедиата **2**.

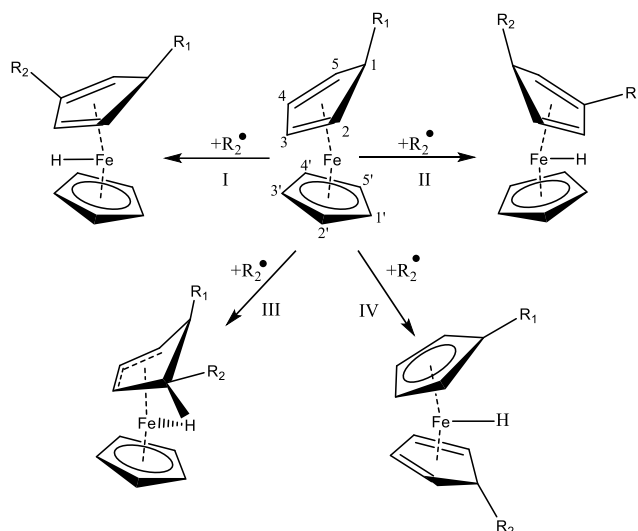


Схема 2. Присоединение радикала роста АХ (на схеме обозначен как R_2) к четырем атомам углерода CpR интермедиата **2** (первый присоединенный радикал роста на схеме обозначен как R_1) и к 5 атомам углерода свободного Cp кольца в интермедиате **2**. Реакция присоединения к CpR по атомам 3 и 4 продемонстрирована на примере присоединения к атому 4, по атомам 2 и 5 – атому 2; реакция присоединения к Cp – по атому 1

В [3] было показано, что активные центры координационного роста полиметилметакрилатной и полистирольной цепи являются производными металлоцена, у которого один лиганд замещен растущей цепью и двумя молекулами мономера или двумя растущими цепями и мономером. Поэтому наиболее целесообразно рассмотреть взаимодействие интермедиата **4** с растущим радикалом роста и аллилхлоридом

Взаимодействие интермедиата **4** с АХ возможно двумя способами: 1) координация двойной связью по атому железа (**6**, схема 1), 2) замещение лиганда CpR ($\Delta H^\circ = -15.4$ кДж/моль, $\Delta H^\ddagger = 228.1$ кДж/моль). Обе реакции имеют большие энергетические барьеры, хотя барьер координации АХ по атому железа намного меньше, чем замещения лиганда CpR , но, несмотря на это, взаимодействие интермедиата **4** с молекулой мономера маловероятно.

Вероятнее всего, интермедиат **4** присоединяет радикал роста АХ по атому железа (**7**, схема 1). Интересно отметить, что связь железа с CpR не разрывается, как было показано для радикально-координационной полимеризации стирола и метилметакрилата в присутствии металлоценов, и лиганд остается в координационной сфере железа.

По схеме 1 видно, что интермедиаты **6** и **7** при взаимодействии с АХ и радикалом роста способны образовать активные центры координационного роста полиаллилхлоридной цепи. Кроме того, интермедиат **6** является потенциальным активным центром, в котором мономер может взаимодействовать с полимерной цепью будучи в координационной сфере железа.

Работа выполнена в рамках программы ФНИ государственных академий на 2022-2024 гг. Гос. задание № 1021062311391-0-1.4.4.

1. Колесов С.В., Насибуллин И.И., Фризен А.К., Сигаева Н.Н., Галкин Е.Г. Закономерности постполимеризации в системе виниловый мономер–металлоцен–радикальный инициатор // ВМС. 2015. Т. 57, № 2. С. 83-89.

2. Галимуллин Р.Р., Сигаева Н.Н., Глухов Е.А., Спирихин Л.В., Колесов С.В. Радикально иницируемая (со)полимеризация метакрилатов в присутствии металлокомплексов железа // ЖПХ. 2019. Т.92, № 9. С. 1140-1149.

3. Фризен А.К. Металлокомплексные соединения в радикально-иницируемой полимеризации. Квантово-химическое обоснование концепции радикально-координационной полимеризации: дисс. ... д-ра. хим. наук: 02.00.04, 02.00.06. – Уфа, 2013. – 336 с.

AB INITIO ТЕРМОХИМИЯ МОЛЕКУЛ ТЕТРАФТОРИДОВ ВАНАДИЯ, НИОБИЯ И ТАНТАЛА

Наваркин И.С., Смирнов А.Н., Соломоник В.Г.

Ивановский государственный химико-технологический университет

В обширном арсенале методов современной квантовой химии наибольшую эффективность и точность демонстрируют составные (композиционные) методы. Самым универсальным и гибким среди них является метод Феллера–Питерсона–Диксона (FPD) [1, 2], основанный на теории связанных кластеров. Метод FPD был с успехом применен в расчетах термодинамических характеристик широкого круга молекул, построенных из атомов s- и p-элементов первых трех периодов периодической системы. В наших работах [3–5] метод FPD был модифицирован так, чтобы его можно было применять в исследованиях строения, спектров и термодинамики молекул, содержащих атомы d- и f-элементов.

Недавно, опираясь на составной метод, мы впервые с высокой точностью определили важнейшие параметры молекул тетрафторидов элементов 5-й группы: ванадия, ниобия и тантала. В данном сообщении основное внимание сосредоточено на результатах выполненных нами расчетов термодинамических характеристик этих молекул. Трудности экспериментального исследования реакционноспособных, «высокотемпературных» соединений такого рода хорошо известны. Теоретическое изучение их свойств также представляет собой сложную задачу. В низших электронных состояниях X^2E и A^2T_2 молекулы MF_4 ($M = V, Nb, Ta$) подвержены эффекту Яна–Теллера, который значительно усиливается при переходе от тетрафторида ванадия к тетрафториду тантала. Предыдущие *ab initio* расчеты [6–9] показали, в основном электронном состоянии X^2E искажения тетраэдрической (T_d) структуры молекул NbF_4 и TaF_4 до тетрагональной (D_{2d}) столь велики, что энергия ян-теллеровской стабилизации E_{JT} ($T_d \rightarrow D_{2d}$) достигает 2500 и 6500 cm^{-1} соответственно. Поэтому не очень высоко лежащие электронно-колебательные состояния молекул NbF_4 и TaF_4 могут быть описаны в рамках приближения Борна–Оппенгеймера (БО). Поскольку у молекулы VF_4 ян-теллеровская стабилизация невелика ($E_{JT} = 420 cm^{-1}$), ее характеристики следует вычислять с выходом за рамки приближения БО. В нашей работе нулевая вибронная энергия молекулы VF_4 была найдена вариационным методом с применением многомодового вибронного гамильтониана [8,10].

Полученные составным методом энтальпии атомизации (D_0) газообразных молекул VF_4 , NbF_4 и TaF_4 показаны в таблице 1. Там же приведены индивидуальные вклады в эти величины, в том числе:

(1) CCSD(T)/CBS – энергии атомизации, полученные для VF_4 из полноэлектронных расчетов методом CCSD(T) с гамильтонианом Дугласа–Кролла–Гесса второго порядка и для NbF_4 и TaF_4 из расчетов явнокоррелированным методом CCSD(T)-F12b с использованием релятивистских псевдопотенциалов (PP) электронных остовов атомов металлов. Результаты этих расчетов были проэкстраполированы к пределу полного базиса CBS (complete basis set).

(2) DK–PP – поправки к энергиям атомизации, учитывающие ошибки, вносимые заменой остовных электронов псевдопотенциалами и пренебрежением скалярными релятивистскими эффектами на атомах фтора в расчетах молекул NbF_4 и TaF_4 методом CCSD(T)-F12b/PP-CBS. Поправки DK–PP найдены как разности в молекулярных параметрах, полученных в полноэлектронных расчетах CCSD(T)/aVTZ-DK и в PP-расчетах методом CCSD(T)/aVTZ-PP. Следует отметить большую величину поправки DK–PP для молекулы TaF_4 (–5.6 ккал/моль) по сравнению с поправкой DK–PP для молекулы NbF_4 (–0.7 ккал/моль). Столь большая поправка для молекулы TaF_4 объясняется неучетом в PP расчетах этой молекулы вклада от корреляции остовных 4f-электронов атома Ta. Поскольку электронный остов атома Ta, описанный псевдопотенциалом, использованным в нашей работе, включал в себя 4f-электроны, вклад этих электронов в энергию остовно-валентной корреляции мог быть

учтен только в полноэлектронных расчетах. В молекулярных орбиталях TaF₄ атомные 4f-орбитали тантала оказались сильно смешанными с его валентными 5s-орбиталями. Это не позволило выделить индивидуальный вклад 4f-электронов тантала в поправку DK-PP для молекулы TaF₄.

(3) ΔSO – поправки, учитывающие эффекты спин-орбитального взаимодействия. Для атомов они были получены из спектроскопических данных о тонкой структуре основных термов [11], а для молекул – из расчетов в приближении SO-MRCI/aVTZ-DK.

(4) ZPE (zero-point energies) – нулевые энергии (колебательные – для NbF₄ и TaF₄; вибронные – для VF₄). Величина ZPE для молекулы VF₄ была рассчитана вариационным методом с использованием вибронного ян-теллеровского гамильтониана $E \times (e + t_2 + t_2)$ с разложением матричных элементов гамильтониана в ряды по степеням деформационных и валентных колебательных координат вплоть до 4-го порядка. Коэффициенты разложения были получены путем подгонки собственных значений диабатической матрицы потенциальной энергии $E \times (e + t_2 + t_2)$ к адиабатическим энергиям, рассчитанным в приближении CCSD(T)-F12b/aVQZ. Величины ZPE для молекул NbF₄ и TaF₄ были определены из ангармонических колебательных спектров, полученных составным методом в приближении CCSD(T)-F12b/CBS с применением колебательной теории возмущений 2-го порядка.

Таблица 1

Энтальпии атомизации (D_0) и образования (ΔH°) газообразных молекул VF ₄ , NbF ₄ и TaF ₄ (ккал/моль)			
	VF ₄	NbF ₄	TaF ₄
CCSD(T)/CBS	502.4	562.4	594.2
DK-PP		-0.7	-5.6
ΔSO	-2.4	-3.3	-11.1
ZPE	-4.5	-5.2	-5.2
Итого D_0	495.5	553.3	572.3
$\Delta H^\circ(0\text{ K})$	-299.2	-304.9	-311.6
$\Delta H^\circ(298\text{ K})$	-300.3	-305.8	-312.7

Чтобы оценить точность полученных составным методом энтальпий атомизации, мы изучили зависимость величин D_0 , получаемых в пределе CBS, от выбора метода CBS-экстраполяции. Различие в CBS-величинах D_0 , найденных при использовании результатов расчетов в трех-, четырех- и пятиэкспонентных базисах (TQ5) и результатов «двухточечной» (Q5) экстраполяции, составило лишь 0.4 ккал/моль. Разные схемы отдельной экстраполяции различных вкладов в CCSD(T)-энергию приводят к результатам, отличающимся от результатов экстраполяции полной CCSD(T)-энергии всего лишь на 0.1–0.2 ккал/моль. Численные эксперименты с применением других предлагаемых в литературе экстраполяционных схем привели к аналогичным результатам. Отмеченный разброс в несколько десятых ккал/моль характеризует тот вклад в погрешность полученных нами величин D_0 , который обусловлен некоторым произволом в выборе способа CBS-экстраполяции результатов расчетов методом CCSD(T) в конечных базисах.

Изучая соединения легких p-элементов, Ли и Тэйлор [12] ввели численный критерий T_1 многоисходности (многоконфигурационности) электронной волновой функции молекулы, равный получаемой в CCSD расчетах норме вектора амплитуд однократных возбуждений, деленной на квадратный корень из числа коррелируемых электронов. Была установлена [12] пороговая величина критерия T_1 , равная 0.02, превышение которой свидетельствует о высокой степени многоконфигурационности волновой функции молекулы и, следовательно, о ненадежности, неточности предсказаний, получаемых для данной молекулы с использованием одноисходных методов учета электронной корреляции. В последующих теоретических работах рекомендуемое пороговое значение критерия одноисходности T_1 для молекул, содержащих атомы 3d- и 4d-металлов, было увеличено до 0.05 [13] и 0.045 [14]

соответственно. В работах [15, 16] был предложен еще один полезный критерий многоисходности волновой функции молекулы, а именно процентный вклад в общую энергию атомизации от трехкратных возбуждений (T), учитываемых в методе CCSD(T) по теории возмущений:

$$\%TAE_e(T) = 100 \times [TAE_e[CCSD(T)] - TAE_e(CCSD)] / TAE_e[CCSD(T)].$$

Для молекул, содержащих атомы d-металлов, авторы работ [13,14] рекомендовали пороговую величину $\%TAE_e(T) = 10\%$, превышение которой указывает на доминирование в волновой функции молекулы не одной, а нескольких конфигураций, т.е. на существенную роль нестационарной электронной корреляции.

Вычисленные нами величины T_1 (0.018 – 0.020 для TaF₄, 0.020 – 0.022 для NbF₄, 0.027 – 0.031 для VF₄) и некоторые другие характеристики волновых функций основных электронных состояний изученных нами молекул MF₄ указывают на преимущественно одноконфигурационный характер их волновых функций. Такой вывод подтверждается и величинами $\%TAE_e(T)$, равными 5.6% у VF₄, 3.6% у NbF₄ и 2.6% у TaF₄, оказавшимися заметно ниже порогового значения в 10%.

Возможная неточность величин энергий атомизации молекул, полученных нами в данной работе, в основном обусловлена невключением в нашу вычислительную схему корреляционных эффектов более высоких порядков, чем те, что были учтены методом CCSD(T). Однако, принимая во внимание отмеченную выше очень слабую степень многоконфигурационности волновых функций молекул MF₄, можно заключить, что учет корреляционных эффектов высших порядков несущественно изменит результат предсказания их энергий атомизации. По нашей оценке, суммарная погрешность итоговых величин D_0 , полученных в нашей работе, не превышает 2 ккал/моль.

В таблице 1 представлены также и энтальпии образования ($\Delta_f H^\circ$) газообразных VF₄, NbF₄ и TaF₄ при температурах 0 и 298 К. Значения энтальпий $\Delta_f H^\circ(0 \text{ К})$ были получены с использованием рассчитанных составным методом энтальпий атомизации молекул D_0 и литературных данных [17] об энтальпиях образования газообразных состояний составляющих их атомов: 18.47 ± 0.07 ккал/моль (F), 122.4 ± 1.9 ккал/моль (V), 174.5 ± 1.9 ккал/моль (Nb) и 186.8 ± 0.5 ккал/моль (Ta). Чтобы получить энтальпии образования молекул при температуре 298 К, мы рассчитали поправки H(298)–H(0) в приближении «жесткий ротатор – гармонический осциллятор» с использованием геометрических параметров и частот колебаний молекул, найденных составным методом: H(298)–H(0) = 4.253 (VF₄), 4.578 (NbF₄), 4.539 (TaF₄), все величины указаны в ккал/моль. Для кристаллических V, Nb, Ta и газообразного F₂ величины H(298)–H(0) были взяты из работы [17] (в ккал/моль): 1.109 (V), 1.253 (Nb), 1.358 (Ta), и 2.109 (F₂). Можно ожидать, что полученные таким образом энтальпии образования имеют погрешность 3 ккал/моль, несколько большую, чем погрешность энтальпий атомизации молекул, ввиду неточности экспериментальных величин энтальпий образования газообразных атомов.

Сравним термодинамические характеристики, предсказанные в нашей работе, со сведениями, имеющимися в литературе. Рекомендованная Никитиным и Збежневой [18] для VF₄ величина $\Delta_f H^\circ(0 \text{ К}, \text{ г}) = -294 \pm 2$ ккал/моль пределах погрешностей согласуется с рассчитанной нами, -299 ± 3 ккал/моль, тогда как энтальпия образования VF₄, рекомендованная авторами справочника «Термодинамические свойства индивидуальных веществ» [19], -285 ± 6 ккал/моль, завышена на 14 ккал/моль. Энтальпия образования газообразного NbF₄ при 298 К, -310 ккал/моль, рассчитанная ранее методом DFT/B3LYP [20], лишь на 4 ккал/моль ниже полученного нами значения. Столь высокая точность предсказания методом DF является хорошим результатом для теории функционала плотности в свете весьма высоких погрешностей (10–20 ккал/моль и выше), характерных для методов DFT при их применении к соединениям переходных металлов с открытыми электронными оболочками [21]. Энтальпия образования газообразного TaF₄, оцененная в работе Змбова и Маргрэйва [22], $\Delta_f H^\circ(298 \text{ К}) = -313 \pm 10$ ккал/моль, согласуется в пределах 1 ккал/моль с нашим результатом, несмотря на большую погрешность оценки (± 10 ккал/моль),

заявленную в работе [22]. Величина $\Delta_f H^\circ(298 \text{ K, TaF}_4, \text{ газ}) = -305.2$ ккал/моль, полученная методом масс-спектрометрии в работе Лау и Хильденбранда [23], на 8 ккал/моль выше рассчитанного нами значения. В этой связи заметим, что термодинамические функции существующих в высокотемпературной газофазной системе тантал-фтор молекул, использованные в работе [23], были вычислены с применением молекулярных констант, оцененных по константам соответствующих молекул фторидов вольфрама. Для молекулы TaF_4 была постулирована тетраэдрическая структура. Приведенная энергия Гиббса газообразного TaF_4 , использованная авторами работы [23], больше энергии, рассчитанной в нашей работе, примерно на 13 ккал/(моль·К).

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FZZW-2020-0007).

1. Feller D., Peterson K.A., Dixon D.A. // *J. Chem. Phys.* 2008. V. 129. 204105.
2. Dixon D.A., Feller D., Peterson K.A. // *Ann. Rep. Comput. Chem.* 2012. V. 8. P. 1–28.
3. Solomonik V.G., Smirnov A.N., Navarkin I.S. // *J. Chem. Phys.* 2016. V. 144. 144307.
4. Solomonik V.G., Smirnov A.N. // *J. Chem. Theory Comput.* 2017. V. 13. P. 5240–5254.
5. Смирнов А.Н., Соломоник В.Г. // *Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология»*. 2020. Т. 63, № 2. С. 4–13.
6. Соломоник В.Г., Погребная Т.П. // *Журн. неорг. химии*. 2001. Т. 46, № 12. С. 2027–2033.
7. Navarkin I.S., Smirnov A.N., Solomonik V.G. // 16th V.A. Fock Meeting on Quantum, Theoretical and Computational Chemistry. Sochi, 1–5 October 2018. Book of Abstracts. P.58.
8. Nandipati K.R., Vasilyev O.A., Navarkin I.S., Solomonik V.G., Domcke W. // *J. Chem. Phys.* 2020. V. 152. 094304.
9. Vasilyev O.A., Nandipati K.R., Navarkin I.S., Solomonik V.G., Domcke W. // *J. Chem. Phys.* 2021. V. 154. 124305.
10. Васильев О.А., Соломоник В.Г. // Сборник материалов I конференции с международным участием «Физическая химия в России и за рубежом: от квантовой химии до эксперимента». Московская обл., г. Черноголовка, 17–19 июня 2019 г. С. 53–54.
11. Kramida A., Ralchenko Y., Reader J., NIST ASD Team. NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.9) // National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2021. <https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database>.
12. Lee T.J., Taylor P.R. // *Int. J. Quant. Chem.* 1989. V. 36, S23. P. 199–207.
13. Jiang W., DeYonker N.J., Wilson A.K. // *J. Chem. Theory Comput.* 2012. V. 8. P. 460–468.
14. Wang J., Manivasagam S., Wilson A.K. // *J. Chem. Theory Comput.* 2015. V. 11. P. 5865–5872.
15. Karton A., Rabinovich E., Martin J.M.L., Ruscic B. // *J. Chem. Phys.* 2006. V. 125. 144108.
16. Karton A., Daon S., Martin J.M.L. // *Chem. Phys. Lett.* 2011. V. 510. P. 165–178.
17. Chase M.W. Jr. NIST-JANAF thermochemical tables. Fourth edition // *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Monograph No. 9. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 1998.
18. Nikitin M.I., Zbezhneva S.G. // *High Temperature*. 2014. V. 52. P. 809–813.
19. Iorish V.S., Bergman G.A., Gusarov A.V., Aristova N.M., Gorokhov L.N., Ezhov Y.S., Kulikov A.N., Osina E.L., Khandamirova N.E. Thermodynamic properties of individual substances: Volume VI. Vanadium and its compounds // Moscow: Nauka, 2011. <https://www.chem.msu.su/rus/tsiv/>.
20. Capelli E., Konings R.J.M. // *J. Fluor. Chem.* 2018. V. 208. P. 55–64.
21. Harvey J.N. // *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C*. 2006. V. 102. P. 203–226.
22. Zmbov K.F., Margrave J.L. // *J. Phys. Chem.* 1968. V. 72. P. 1099–1101.
23. Lau K.H., Hildenbrand D.L. // *J. Chem. Phys.* 1979. V. 71. P. 1572–1577.

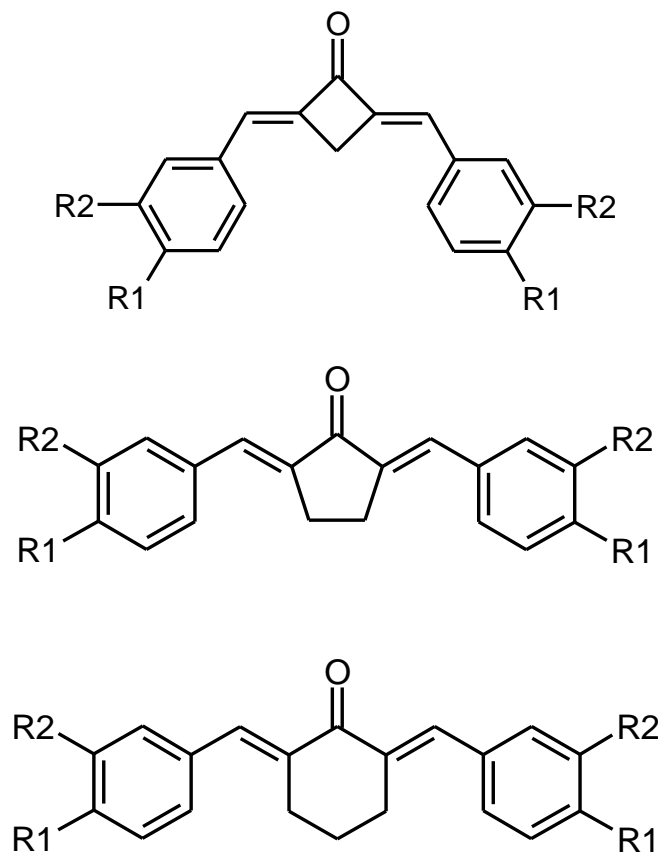
ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФОТОФИЗИКИ ГОМОЛОГИЧЕСКОЙ СЕРИИ БИС(АРИЛИДЕН)ЦИКЛОАЛКАНОНОВ

Старостин Р.О.^{a,b}, Фрейдзон А.Я.^a, Громов С.П.^{a,b}

^aЦентр фотохимии, РАН ФНИЦ «Кристаллографии и фотоники»,
^bМосковский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова

α, α' -бисарилиденовые производные циклических кетонов (диеновциклоалканоновых серий) известны своими фотохромными и флуоресцентными свойствами, которые определяют их применимость в качестве флуоресцентных зондов и фотосенсибилизаторов в биологии [1-3]. В рамках данного теоретического исследования были установлены термодинамически стабильные структуры диенов с различными донорными заместителями, в основном и низшем возбужденном состоянии для интерпретации данных фотофизических экспериментов [4-5] и предсказания неописанных фотофизических свойств этих соединений. Также были рассчитаны и проанализированы их ЯМР спектры. Строение исследуемых соединений приведено на Схеме 1.

Схема 1.



R1, R2 = H, OMe, SMe, NEt₂

Кванто-химические расчёты структуры и свойств объектов исследования выполняли методами DFT с функционалом PBE0 в базе 6-31+G(d,p) с учётом растворителя в континуальной модели и методом TDDFT с тем же функционалом и базисом по программам «Firefly» и «GAMESS(US)». Спектры ЯМР ¹H были рассчитаны с функционалом PBE и тройным набором дзета-качества по программе «Priroda».

Были оптимизированы геометрии молекул диенонов с различными донорными заместителями в основном состоянии и первом синглетном возбуждённом состоянии. Геометрические параметры вычисленных структур согласуются с данными РСА для исследуемых соединений.

На основе данных по энергии стабильных структур исследуемых соединений было вычислено теоретическое соотношение E,E, Z,Z и E,Z изомеров в равновесной смеси для каждого из диенонов. С учётом растворителя обнаружено, что у всех циклоалканоновых серий в основном состоянии будет доминировать E,E изомер. Проанализированы закономерности и факторы, влияющие на изменение положения равновесия в смеси трёх возможных изомеров каждого соединения при переходе к возбуждённому состоянию.

Теоретические ^1H ЯМР спектры подтвердили влияние конформации исследуемых соединений на значения химических сдвигов их протонов. Изучена зависимость химических сдвигов метиновых протонов и протонов циклобутанового фрагмента от конформации соединений каждой серии. Кими протонами на положение их сигналов в спектре. Химические сдвиги протонов каждого соединения исследовано влияние C-H...O псевдо-водородных связей между карбонильным кислородом и ароматическим из соединений, усреднённые по трём возможным геометрическим изомерам с весами равными мольным долям изомеров, оказались близки к экспериментальным данным [5-7].

Расчёты позволили установить типы электронных переходов в молекулах излучающих изомеров. Было изучено влияние конформации, размера центрального цикла и типа заместителя на положение главного максимума в рассчитанных спектрах поглощения и спектрах флуоресценции исследуемых соединений. Результаты расчётов находятся в хорошем соответствии с данными экспериментального исследования фотофизических свойств рассмотренных диенонов [4-5].

1. J. Cui, D. Crich, D. Wink, M. Lam, A. L. Rheingold, D. A. Case, W. T. Fu, Y. Zhou, M. Rao, A. J. Olson, M. E. Johnson // *Bioorganic & Medicinal Chem.* 2003. V. 11, № 16, P. 3379.

2. Y. Lin, X-F. Jiang, X. Duan, F. Zeng, B. Wu, S. Wu. Therapeutic nanosystem consisting of singlet-oxygen-responsive pro-drug and photosensitizer excited by two-photon light // *ACS Med. Chem. Lett.* 2018. V. 9, № 1. P. 23-27.

3. Q. Zou, H. Zhao, Y. Zhao, Y. Fang, D. Chen, J. Ren, X. Wang, Y. Wang, Y. Gu, W. Feipeng. Effective Two-Photon Excited Photodynamic Therapy of Xenograft Tumors Sensitized by Water-Soluble Bis(arylidene)cycloalkanone Photosensitizers // *J. Med. Chem.* 2015. V. 58, P. 7949-7958.

4. Gutrov V.N., Zakharova G.V., Fomina M.V., Starostin R.O., Nuriev V.N., Gromov S.P., Chibisov A.K. Molecular Photonics of 2,4-Dibenzylidenecyclobutanone and Its Derivatives // *High Energy Chemistry.* 2020. V. 54. № 5. P. 303-307.

5. Vatsadze S.Z., Gavrilova G.V., Zyuz'kevich F.S., Nuriev V.N., Krut'ko D.P., Moiseeva A.A., Shumyantsev A.V., Vedernikov A.I., Churakov A.V., Kuz'mina L.G., Howard J.A.K., Gromov S. P. Synthesis, structure, electrochemistry, and photophysics of 2,5-dibenzylidenecyclopentanones containing in benzene rings substituents different in polarity // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* 2016. V. 65, № 7. P. 1761—1772.

6. S. Garg, M. Singh, N. Raghav. Spectrophotometric analysis of bovine serum albumin in presence of some bischalcones // *International Journal of Applied Biology and Pharmaceutical Photochemistry.* 2013. V. 4 № 2. P. 87-91.

7. N. Singh, J. Pandey, A. Yadav, V. Chaturvedi, S. Bhatnagar, A. N. Gaikwad, S. K. Sinha, A. Kumar, P. K. Shukla, R. P. Tripathi. A facile synthesis of α, α^0 -(EE)-bis(benzylidene)-cycloalkanones and their antitubercular evaluations // *European Journal of Medicinal Chemistry.* 2009. V. 44. P. 1705-1709.

СТРОЕНИЕ И КОНФОРМАЦИОННАЯ ДИНАМИКА МОЛЕКУЛЫ ЦИКЛОБУТАНКАРБАЛЬДЕГИДА

Стёпин С.С., Батаев В.А., Годунов И.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

В докладе представлены результаты теоретического исследования строения и конформационной динамики молекулы циклобутанкарбальдегида в основном электронном состоянии. Основное внимание уделено моделированию низкочастотной области колебательного спектра.

Ранее методами микроволновой и колебательной спектроскопии [1] было установлено, что молекула циклобутанкарбальдегида существует в виде двух устойчивых конформеров (*gauche* и *trans*), различающихся углом поворота формильной группы. В обоих конформерах формильная группа занимает экваториальное положение. Позже [2] было выполнено квантово-химическое исследование геометрического строения и колебательного спектра в гармоническом приближении молекулы B3LYP/6-311G**, в целом хорошо согласующееся с экспериментальными данными.

Представленное в докладе исследование состояло из двух этапов.

На первом этапе квантово-химическим методом MP2/def2-TZVPP рассчитывались геометрические параметры всех конформеров циклобутанкарбальдегида и частоты молекулярных колебаний в гармоническом приближении, строились одно- и двумерные сечения поверхности потенциальной энергии (ППЭ) по выбранным координатам для последующего моделирования низкочастотной области спектра, оценивались величины разностей энергий конформеров и барьеров различных конформационных переходов.

В качестве внутренних координат для построения сечений ППЭ были взяты координаты, приближенно описывающие четыре самых низкочастотных молекулярных колебания: внутреннее вращение, антисимметричное деформационное колебание СНО-группы, симметричное деформационное колебание СНО-группы и неплоское колебание цикла (*ring-puckering*).

На втором этапе исследования с использованием полученных сечений ППЭ получены решения квантово-механических колебательных задач для ангармонического описания низкочастотных колебаний молекулы в одно и двумерном приближениях. Путем анализа областей локализации колебательных волновых функций и сравнения колебательных частот, получаемых в приближениях разной размерности и в гармоническом приближении, получены результаты о степени взаимосвязи и формах колебательных движений в низкочастотной области спектра молекулы циклобутанкарбальдегида.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00463, <https://rscf.ru/project/22-23-00463/>.

1. Durig J.R., Badawi H.M. Spectra and structure of small ring molecules. XLV. Microwave, infrared and Raman spectra, conformational stability, dipole moment and vibrational assignment of cyclobutylcarboxaldehyde // J. Chem. Phys. 1990. V. 148. p. 193-207.

2. Badawi H.M., Forner W. Density functional calculations of vibrational wavenumbers, ring puckering and asymmetric CHO potential functions for cyclobutanecarboxaldehyde: comparative study between theoretical and experimental spectra // J. Mol. Struct. 2002. V. 616. p. 1-15.

ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НАСЫЩЕННЫХ И ПЕРЕГРЕТЫХ ПАРОВ ТРИС-АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА СКАНДИЯ

Твердова Н.В. *, Гиричева Н.И. **, Шлыков С.А. *, Гиричев Г.В. *

*Ивановский государственный химико-технологический университет

**Ивановский государственный университет

Более 20 лет назад нашей исследовательской группой была опубликована серия работ по изучению перегретых паров β -дикетонатов металлов III В подгруппы [1]. Одним из основных результатов этих исследований явилось обнаружение зависимости состава масс-спектров паров $M(dpm)_3$, $M=Sc, Y, Ln$ и $Sc(acac)_3$ от степени их перегрева. Увеличение интенсивности тока иона $[Sc(acac)_2]^+$ примерно на порядок по сравнению с интенсивностью тока молекулярного иона $[Sc(acac)_3]^+$ при перегреве пара от 470 до 820 К было интерпретировано нами как появление в перегретых парах бис-радикала $Sc(acac)_2$. С целью проверки данного предположения были выполнены синхронный электронографический/масс-спектрометрический эксперименты насыщенных и перегретых паров трис-ацетилацетоната скандия, $Sc(acac)_3$. Установлено, что насыщенный пар ($T=428(5)$ К) содержит только одну молекулярную форму $Sc(acac)_3$ [2], тогда как в перегретом паре ($T=812(5)$ К) в дополнение к доминирующему молекулярному виду $Sc(acac)_3$ (52 мол. %) наблюдается содержание до 30 мол.% бис-радикала $Sc(acac)_2$ (рис.1).

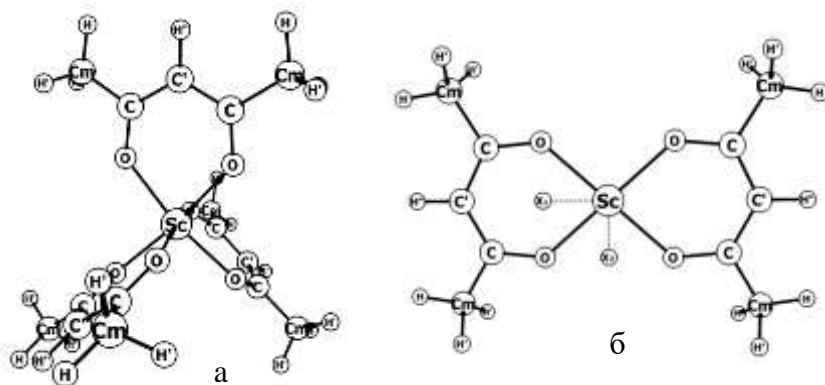


Рис.1 Молекулярные виды, присутствующие в насыщенном ($T=428(5)$ К) и перегретом паре ($T=812(5)$ К) трис-ацетилацетоната скандия: а) трис-ацетилацетонат скандия $Sc(acac)_3$ (D_3 симметрия), б) бис-ацетилацетонат скандия $Sc(acac)_2$ (D_{2h} симметрия, двугранный угол $OScX_1X_2=0^\circ$. В случае D_{2d} симметрии угол $OScX_1X_2=90^\circ$)

Для бис-радикала $Sc(acac)_2$ UB3LYP/cc-pVTZ расчёты предсказывают две молекулярные модели симметрии D_{2d} и D_{2h} (рис.1), которые были приняты во внимание при анализе электронографических данных. Экспериментально установлено, что молекула $Sc(acac)_2$ имеет геометрическую конфигурацию симметрии D_{2h} . Рассчитанные методом UB3LYP/cc-pVTZ значения длин связей и валентных углов хорошо согласуются с экспериментальными данными, что позволяет рекомендовать данный

уровень теории для определения геометрического строения подобных комплексов.

Работа выполнена при поддержке РФФ (грант 20-13-00359)

1. Гиричев Г.В., Белова Н.В., Шлыков С.А., Гиричева Н.И., Кузьмина Н.П., Зайцева И.Г., Стреналюк Т.Н., Галанин И.Е. Масс-спектрометрическое исследование перегретых паров β -дикетонатов металлов III В подгруппы // Журн. неорг. химии. 2003 48(4) С. 639-643.

2. Белова Н.В., Гиричева Н.И., Гиричев Г.В., Шлыков С.А., Твердова Н.В., Кузьмина Н.П., И.Г. Зайцева. Исследование структуры и энергетики β -дикетонатов. X. Строение молекулы $Sc(aa)_3$ по данным газовой электронографии // Журн. структ. химии. 2002 43(1) С.61-68.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И КОНФОРМАЦИОННОЕ РАЗНООБРАЗИЕ 4-(4-ТРИТИЛФЕНОКСИ)ФТАЛОНИТРИЛА

Твердова Н.В. *, Гиричева Н.И. **, Майзлиш В.Е. *, Галанин Н.Е. *, Гиричев Г.В. *

* Ивановский государственный химико-технологический университет
* Ивановский государственный университет

Среди огромного количества синтезированных к настоящему времени фталоцианинов особое место занимают соединения, содержащие в своем составе тритильные группы. К таким фталоцианинам, среди прочих, относится 2(3),9(10),16(17),23(24)-тетракис-(4-тритилфенокси)фталоцианин и его комплексы с различными металлами. Наличие объемных тритильных групп во фталоцианине и его комплексах обуславливает проявление ими жидкокристаллических свойств [1–3], кроме того, эти соединения перспективны для применения в тонкопленочной электронике [4]. Исходным соединением для синтеза фталоцианинов, включающих тритильные группы является 4-(4-тритилфенокси)фталоцитрил (ТТФФН). В настоящей работе рассмотрены геометрическое строение и конформационное разнообразие ТТФФН.

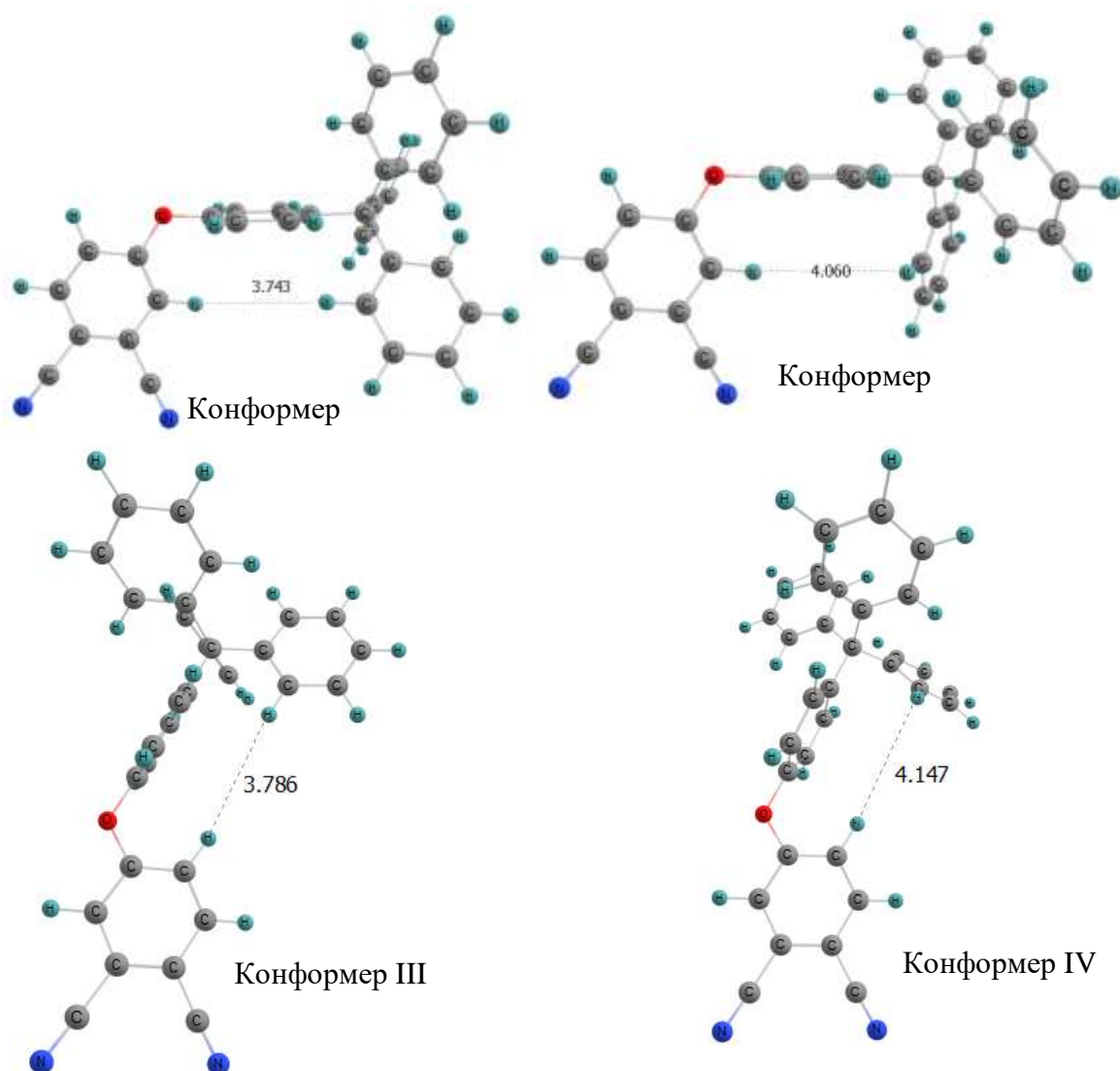


Рис. 1. Геометрическое строение конформеров молекулы ТТФФН.

Квантово-химическое моделирование молекулы ТТФФН было реализовано с помощью программы Gaussian 09. Расчеты были выполнены с применением метода DFT (функционалы B3LYP [5-7], PBE [8,9], CAM-B3LYP [10], а также B97D [11], учитывающего внутримолекулярные дисперсионные взаимодействия). Атомы углерода, кислорода, азота и водорода описывались с помощью корреляционно-согласованных валентно-трехэкспонентных базисов cc-pVTZ [12].

Все теоретические расчёты предсказывают для молекулы ТТФФН четыре конформера с симметрией C_1 . *Цис*-конформеры I и II отличаются от *транс*-конформеров III и IV величиной торсионного угла ($\approx 0^\circ$ и $\approx 180^\circ$), определяющего поворот фрагмента $(Ph)_3C(PhO)$ вокруг связи O- C_{PhN} . Различие в двух *цис*-конформерах I и II, также, как и в двух *транс*-конформерах III и IV, заключается в разной относительной ориентации трех фенильных фрагментов в тритильной группе (Рис. 1). DFT расчёты с разными функционалами показывают, что конформер II соответствует глобальному минимуму на поверхности потенциальной энергии, а разница в полной энергии ΔE между конформерами I-IV не превышает 0.9 ккал/моль. Геометрические параметры исследованной молекулы зависят от выбранного теоретического приближения. Для соответствующего конформера расхождение в некоторых межъядерных расстояниях составляет около 0.02 Å, в значениях валентных углов менее 1° , а в величинах торсионных углов достигает 7° .

Сравнение аналогичных геометрических параметров конформеров I-IV, полученных в рамках одного теоретического уровня, показало, что различия между ними составляют менее 0.003 Å для расстояний и меньше 1° для валентных углов.

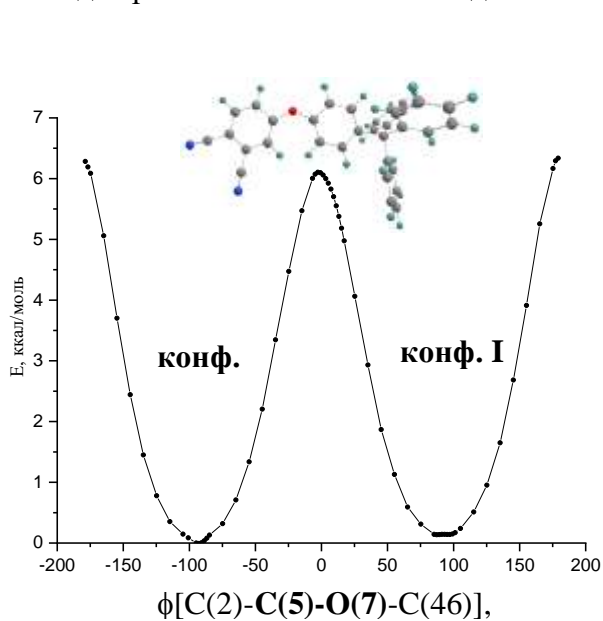


Рис. 2. Потенциальная функция внутреннего вращения $(Ph)_4C$ фрагмента вокруг связи $C_{(Ph)_4C}-O$

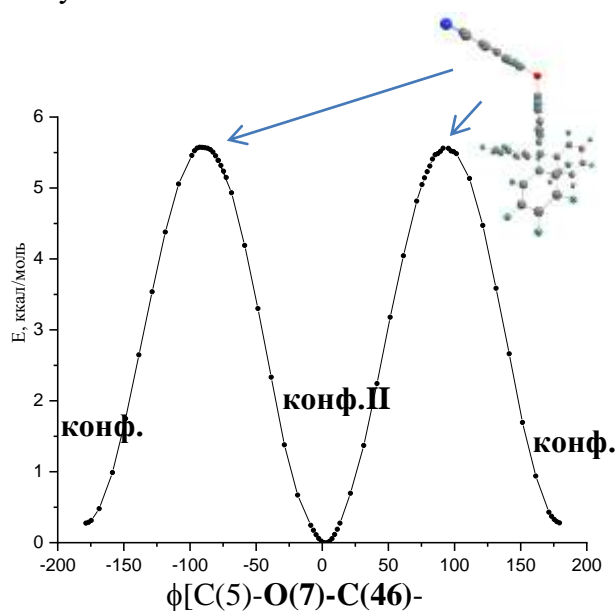


Рис. 3. Потенциальная функция внутреннего вращения PhN группы вокруг связи $C_{PhN}-O$

Переход между I-IV конформерами возможен за счет вращения $(Ph)_4C$ фрагмента вокруг связи $C_{(Ph)_4C}-O$ (Рис. 2), фталоцианинового PhN фрагмента вокруг связи $C_{PhN}-O$ (Рис. 3) и $(Ph)_3$ группы вокруг связи $C_{(Ph)_3}-C$ (Рис. 4). Для оценки барьеров внутреннего вращения $(Ph)_4C$, PhN и $(Ph)_3$ фрагментов в молекуле ТТФФН на уровне B3LYP/cc-pVTZ было выполнено сканирование потенциальной энергии в зависимости от величин торсионных углов: $\phi[C-C(5)-O(7)-C(46)]$, $\phi[C(5)-O(7)-C(46)-C(47)]$ и $\phi[C(1)-C(3)-C(12)-C(14)]$, соответственно. При сканировании торсионные углы менялись с шагом 10° и 2° в диапазоне от 0° до 180° и от 0° до -180° . В качестве стартовой геометрии была выбрана модель конформера II. Потенциальная функция внутреннего вращения группы $(Ph)_4C$ вокруг связи $C_{PhN}-O$ (рис. 2) показывает наличие двух глубоких минимумов, отвечающих конформерам I и II. Величина барьера внутреннего вращения составляет 6.3 ккал/моль, при этом двухгранный

угол между плоскостями фрагментов PhO и PhN составляет 180° . Энергетический барьер между *цис*-конформером II и *транс*-конформером IV (рис. 3) составляет 5.6 ккал/моль и

отвечает конформации, в которой угол между плоскостями фрагментов PhO и PhN составляет $\approx 118^\circ$. Сечение поверхности потенциальной энергии, полученной при вращении тритильной CPh_3 группы (рис. 4), показывает существенно более высокий энергетический барьер 16.4 ккал/моль между *цис*-конформерами I и II. Большая величина барьера внутреннего вращения соответствует наименьшему расстоянию между атомами водорода $\text{H}\cdots\text{H}$ соседних фенильных колец тритильной группы молекулы. Барьеры переходов между *транс*-конформерами III и IV близки к энергетическим барьерам между *цис*-конформерами I и II.

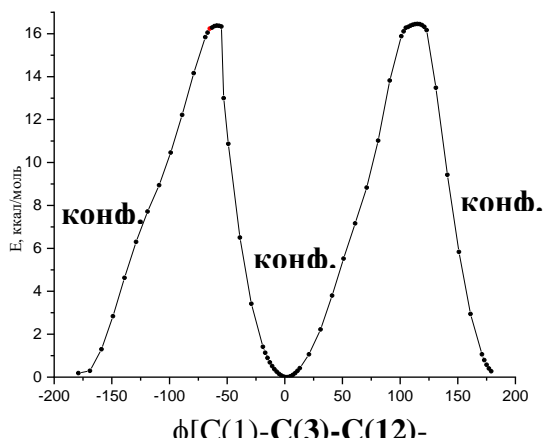


Рис. 4. Потенциальная функция внутреннего вращения CPh_3 группы вокруг связи $\text{C}(\text{Ph})_3\text{-C}$

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР, тема №FZZW-2020-0007.

1. Usoltseva N., Bykova V., Ananjeva G., Zharnikova N., Kudrik E. Mesomorphism and Glass Formation of Phthalocyanine Metal Complexes with Bulky Substituents. // Mol. Cryst. Liq. Cryst., 2004. V. 411. P. 329–336.

2. Zharnikova N., Usoltseva N., Kudrik E., Thelakkat M. Synthesis, mesomorphism and electrochemical properties of tetrasubstituted zinc and copper phthalocyanines. // J. Mater. Chem., 2009. V. 19. P. 3161–3167.

3. Nakamura H., Sugiyama K., Ohta K., Yasutake M. Phthalocyanine-based discotic liquid crystals switching from a molten alkyl chain type to a flying-seed-like type. // J. Mater. Chem. C. 2017. V. 5. P. 7297–7306

4. Solgun D.G., Horoz S., Agirtas M.S. Synthesis of novel tetra(4-tritylphenoxy)substituted metallophthalocyanines and investigation of their aggregation, photovoltaic, solar cell properties. // Inorganic and Nano-Metal Chemistry. 2018. 48(10). P. 508-514.

5. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. 1993. 98(7). P. 5648-5653.

6. Becke A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // Phys. Rev. 1988. A 38(6). P. 3098-3100.

7. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // Phys. Rev. B, 1988. 37(2). P. 785-789.

8. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. 1996. 77. P. 3865-3868.

9. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett. 1997. 78. P. 1396.

10. Yanai T., Tew D., Handy N. A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP) // Chem. Phys. Lett. 2004. 393. P. 51-57.

11. Grimme S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction // J. Comp. Chem., 2006. 27. P. 1787-1799.

12. Dunning T.H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen // J. Chem. Phys. 1989. 90(2). P. 1007-1024.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕДОКС-ПРОЦЕССОВ В КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРАХ $MS_2C_2N_2H_2$, ГДЕ $M = Cu, Ni$

Тулибаева Г.З.,¹ Хатмуллина К.Г.,^{1,2} Ярмоленко О.В.,¹ Шестаков А.Ф.^{1,3}

¹Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка

²Национальный исследовательский университет «МЭИ», г. Москва

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва

В настоящее время особый интерес представляют материалы на основе металлоорганических каркасов – metal-organic framework (MOF) [1-2], полученных из ариламинов и солей Ni (II) или Cu (II). Эти материалы обладают различными композиционными и структурными преимуществами благодаря высокой упорядоченности, активным металлоцентрам и связывающими их органическими лигандами (рис.1). Эти органические структуры позволяют улучшить стабильность работы аккумуляторов, однако они мало изучены в литиевых аккумуляторах. Общая схема синтеза MOF представлена на рис.1 [2].

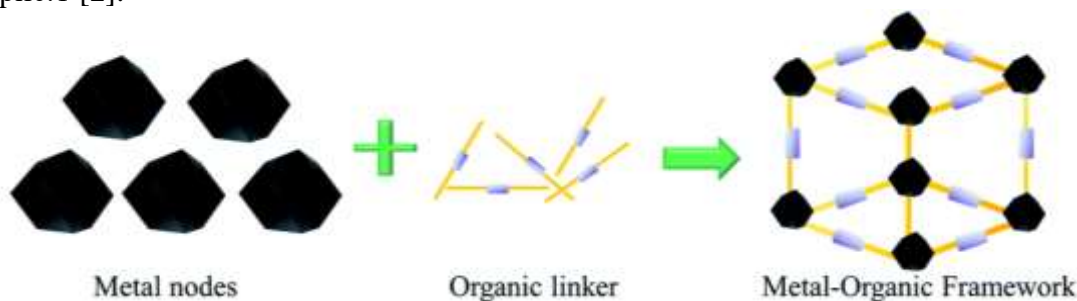


Рис.1. Схема синтеза Metal-organic framework [2]

Ранее в работах [3-4] были проведены исследования данных материалов в качестве электродов для литиевых аккумуляторов с помощью различных электрохимических методов: спектроскопии электрохимического импеданса, циклической вольтамперометрии, заряд-разрядные испытания гальваностатическим методом. Данные материалы (Ni-Pol и Cu-Pol) (рис.2) в ячейках с металлическим литием показали стабильную работу в анодной области 0.2-2.5 В [4], а в катодной [3] области их емкость была ниже. Ресурсные испытания ячеек в диапазоне 0.2-2.5 В показывают большую стабильность емкости. После 500 циклов для соединения с никелем емкость равна 188 мАч/г, для соединения меди – 172 мАч/г.

При сравнении годографов импеданса при литировании-делитировании ячеек с металлическим литием для Cu-Pol наблюдается увеличение сопротивления в низкочастотной области. Возможно, это говорит о перестройке структуры Cu-Pol [4].

Данная работа посвящена квантово-химическому моделированию возможных структур координационных полимеров Ni(II) и Cu(II) в процессе их редокс - превращений при литировании-делитировании.

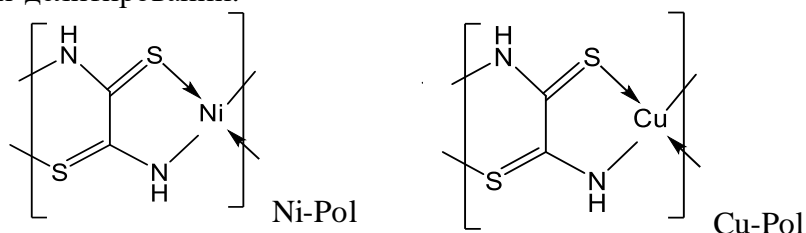


Рис.2. Структуры изучаемых координационных соединений

Квантово-химическое моделирование проводили методом функционала плотности PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [5] с использованием псевдопотенциала SBK (Stevens-Bash-

Краусс) [6] и расширенного базисного набора C, N, O: [5s, 5p, 2d/3s, 3p, 2d], Li: [4s, 1p/2s, 1p], H: [5s, 1p/3s, 1p] для валентных оболочек. Все расчеты проводились с использованием программного комплекса «ПРИРОДА» [7] и вычислительных возможностей Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН.

Были проведены расчеты моделей металл-полимеров Ni-Pol и Cu-Pol (рис.3.) и их комплексов с 8, 10 и 12 атомами лития (рис.4-5). Было найдено несколько изомерных структур с различным расположением атомов лития относительно плоскости полимера.

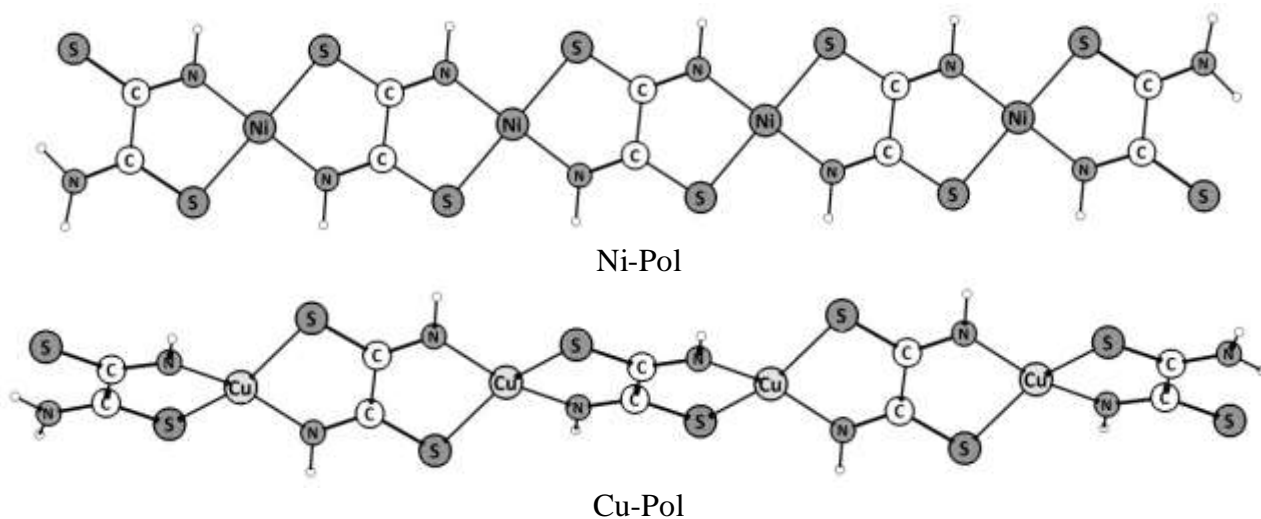


Рис. 3. Квантово-химические модели металл-полимеров, рассчитанные методом функционала плотности PBE

Так же были рассчитаны структуры с двумя цепочками полимеров с числом атомов лития 12, 16 и 20. Как видно из рис. 4, структуры с двумя цепочками полимеров в случае никеля сохраняют свою ровную структуру, в отличие от полимера с атомами меди (рис.5), где цепочки скручиваются вдоль своей оси, образуя неплоские структуры. Данный процесс объясняет экспериментальные данные о падении емкости в металл-полимере на основе Cu (II).

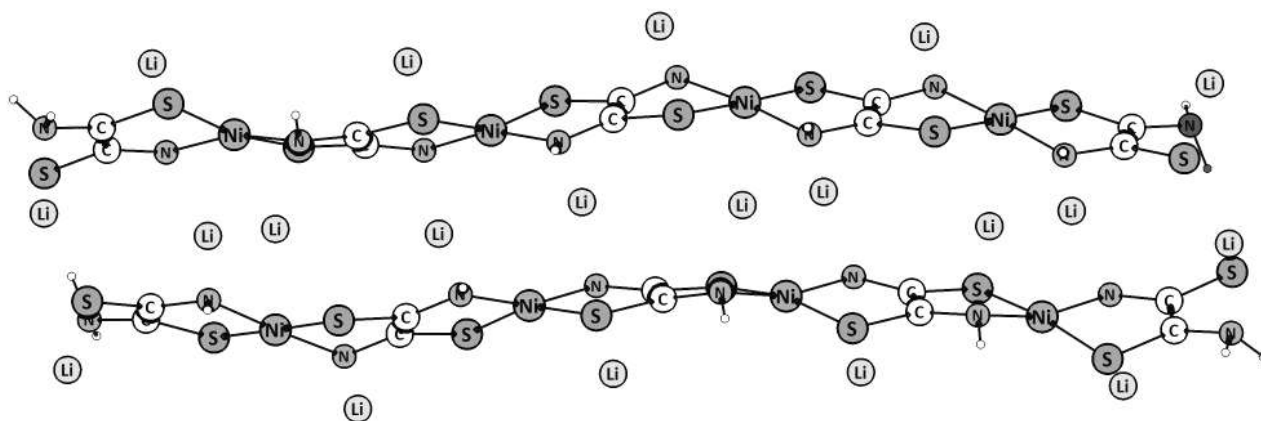


Рис.4. Квантово-химическая модель металл-полимера (Ni-Pol)₂Li₂₀ при его взаимодействии с литием, рассчитанные методом функционала плотности PBE

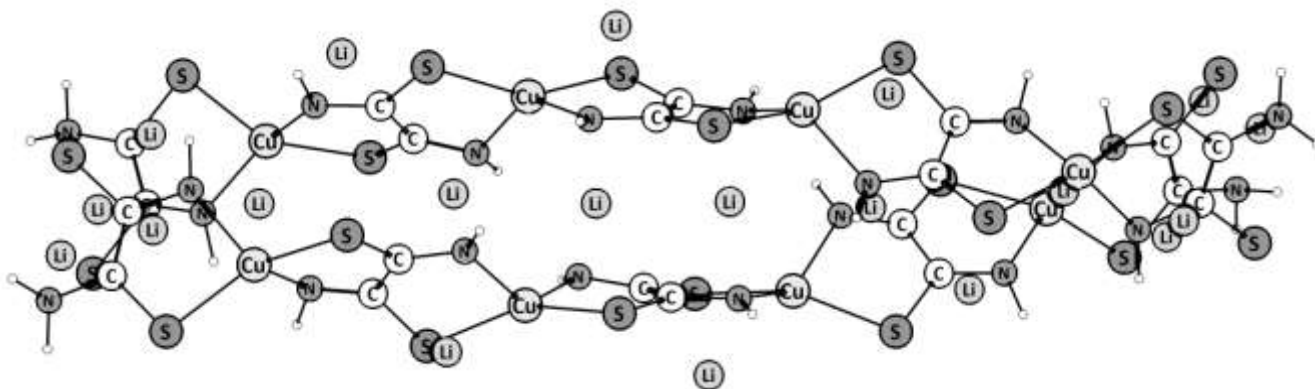


Рис.5. Квантово-химическая модель металл-полимера $(\text{Cu-Pol})_2\text{Li}_{20}$ при его взаимодействии с литием, рассчитанные методом функционала плотности PBE

Рассчитаны потенциалы присоединения лития в одноцепочечных моделях металл-полимеров на основе никеля. Они лежат в области 0.59-0.66 В, а для двухцепочечных моделях (рис.4) в области 0.6-1.4 В. Это объясняет результат эксперимента по увеличению емкости в анодной области 0.2-2.5 В [4].

Таким образом, методом квантово-химического моделирования изучены редокс-процессы в координационных полимерах, которые подтвердили перспективность данных материалов в качестве анодов для литиевых электрохимических систем.

Работа выполнена по теме гос.задания, № гос.регистрации АААА-А19-119111390022-2 (квантово-химическое моделирование) и АААА-А19-119071190044-3 (эксперимент).

1. Ярмоленко О. В., Хатмуллина К. Г. Металлорганические каркасные полимеры как перспективные электродные материалы для металл-ионных аккумуляторов // Органические и гибридные наноматериалы: получение, исследование, применение: монография / под ред. В.Ф. Разумова, М.В. Ключева. – Иваново: Иван. гос. ун-т, 2021 г. – 368 с., с. 88-110.

2. Thakur A. K., Majumder M., Patole S. P., Zaghbi K., Reddy M. V. Metal-organic framework-based materials: advances, exploits, and challenges in promoting post Li-ion battery technologies // Mater. Adv. 2021. V. 2. P. 2457.

3. Баймуратова Г.Р., Комиссарова Е.А., Хатмуллина К.Г., Трошин П.А., Шестаков А.Ф., Ярмоленко О.В. Координационные полимеры Ni (II) и Cu (II) в качестве катодного материала и их совместимость с электролитами // VIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Органические и гибридные наноматериалы», г. Иваново, 1-4 июля 2021 г. С.88-91.

4. Баймуратова Г.Р., Комиссарова Е.А., Трошин П.А., Шестаков А.Ф., Ярмоленко О.В. Электролиты для электродных материалов на основе координационных полимеров // Сборник тезисов Всероссийской школы молодых ученых "Научные школы большой химической физики", Черногловка, 29 ноября-3 декабря 2021 года. Стр.46.

5. Perdew P., Burke K., Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.

6. Stevens W.J., Basch H., Krauss M.J. Valence basis set for transition metals (available Li-Rn) with corresponding ECPs // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 6026.

7. Laikov D.N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 281. №1-3. P. 151.

ВОДОРОДОСВЯЗАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ ДИСКОТИЧЕСКИХ И КАЛАМИТНЫХ МЕЗОГЕНОВ: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ С УЧЕТОМ ДИСПЕРСИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Федоров М.С.¹, Филиппов И.А.¹, Гиричева Н.И.¹, Лебедев И.А.²,
Смирнова А.И.¹, Усольцева Н.В.¹

¹Ивановский государственный университет

²Институт химии растворов РАН

Дискотические жидкие кристаллы являются перспективными материалами для создания анизотропных органических полупроводников в органических полевых транзисторах (OFETs), для создания органических светоизлучающих диодов (OLED), органических фотоэлектрических устройств (OPV) и др. [1]. В настоящее время достигнут значительный прогресс в области исследования дискотических мезогенов [1,2,3], однако вопросы понимания взаимосвязи «структура-свойство» остаются актуальными, так как прогнозирование соединений с желаемыми мезоморфными и другими физическими свойствами для конкретного практического использования мезогенов позволит значительно минимизировать синтетические усилия. В этом случае успешно могут быть применены современные методы квантовой химии.

В данной работе выполнен ряд квантово-химических расчетов с целью оценки возможности образования водородосвязанных комплексов в системах 4-н-алкилоксибензойных кислот и 3,7,11-трис(3,4-диалкилоксифенил)трис[1,2,4]-триазоло[1,3,5]триазинов. Так как исследуемые объекты содержат более ста атомов, были использованы упрощенные модели соединений, в которых алкильные заместители представлены метильными группами. В наших предыдущих работах было показано, что длина алкильного заместителя слабо влияет на энергетические и геометрические характеристики водородных связей в Н-комплексах, при этом квантово-химические расчеты требуют меньших временных затрат [4]. Также в данной работе анализируется влияние учета дисперсионных взаимодействий на характеристики образуемых Н-комплексов.

Расчеты (Gaussian09) выполнены в двух вариантах: с применением DFT функционала B3LYP с базисным набором cc-pVTZ, а также с добавлением к данному сочетанию метод/базис энергетической дисперсионной поправки GD3, учитывающей взаимодействие между всеми парами атомов, а также эффекты взаимодействия в триплетах атомов. Была проведена полная геометрическая оптимизация отдельных молекул (4-метилоксибензойной кислоты и 3,7,11-трис(3,4-диметоксифенил)трис[1,2,4]-триазоло[1,3,5]триазина), циклического димера 4-метилоксибензойной кислоты и водородосвязанных комплексов 4-метилоксибензойной кислоты с 3,7,11-трис(3,4-диметоксифенил)трис[1,2,4]-триазоло[1,3,5]триазином состава 1:1. Визуализация результатов расчетов осуществлялась в программе ChemCraft.

Известно, что 4-н-алкилоксибензойные кислоты существуют в кристалле в виде циклических димеров, поэтому важно оценить энергию димеризации и характеристики водородных связей в димерах кислоты для прогнозирования процессов самоорганизации в исследуемых системах. Геометрическое строение циклического димера 4-метилоксибензойной кислоты представлено на рисунке 1.

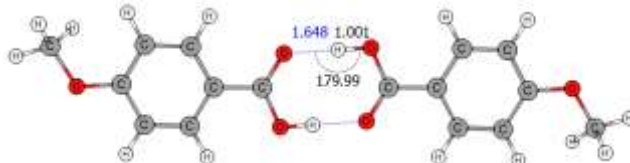


Рис. 1. Геометрическое строение циклического димера 4-метилоксибензойной кислоты и геометрические параметры образующихся водородных связей (B3LYP-GD3/cc-pVTZ)

Энергия димеризации ($E_{\text{димериз.}} = E_{\text{димер}} - 2E_{\text{к-та}}$) составила -19.2 и -16.4 ккал/моль при расчетах с учетом дисперсионных взаимодействий и без их учета соответственно.

Геометрическое строение молекулы 3,7,11-трис(3,4-диметоксифенил)трис[1,2,4]-триазоло[1,3,5]триазины приведено на рисунке 2. В свободном состоянии периферийные диметоксифенильные заместители молекулы находятся вне плоскости центрального трифенил-*трис*-триазотриазинового фрагмента, что соответствует данным РСА. В рамках NBO анализа были оценены заряды на атомах азота, при этом атомы азота внутреннего шестичленного цикла имеют наибольшие отрицательные заряды. Так как все атомы азота заряжены отрицательно, нами были предприняты попытки построить водородосвязанные комплексы, располагая карбоксильную группу кислоты у каждого из них.

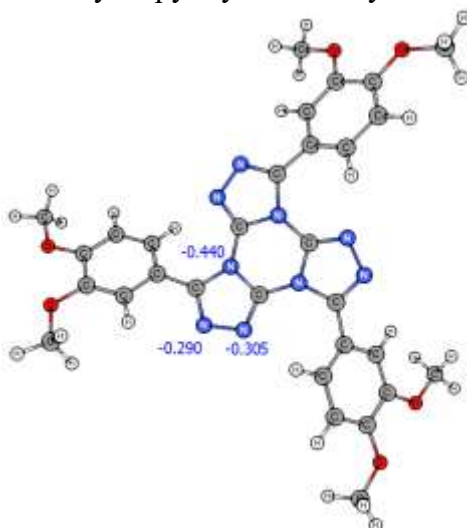


Рис. 2. Геометрическое строение молекулы 3,7,11-трис(3,4-диметоксифенил)трис[1,2,4]-триазоло[1,3,5]триазины (B3LYP-GD3/cc-pVTZ) с указанием зарядов на атомах азота (NBO)

При присоединении кислоты к атому азота с зарядом -0.440 геометрическая оптимизация комплекса не привела к ожидаемому результату, и Н-комплекс не был сформирован. Геометрическая оптимизация Н-комплексов с водородными связями между кислотой и двумя другими атомами азота завершилась успешно, при этом электронные энергии комплексов оказались близки. Геометрическое строение одного из них представлено на рисунке 3.

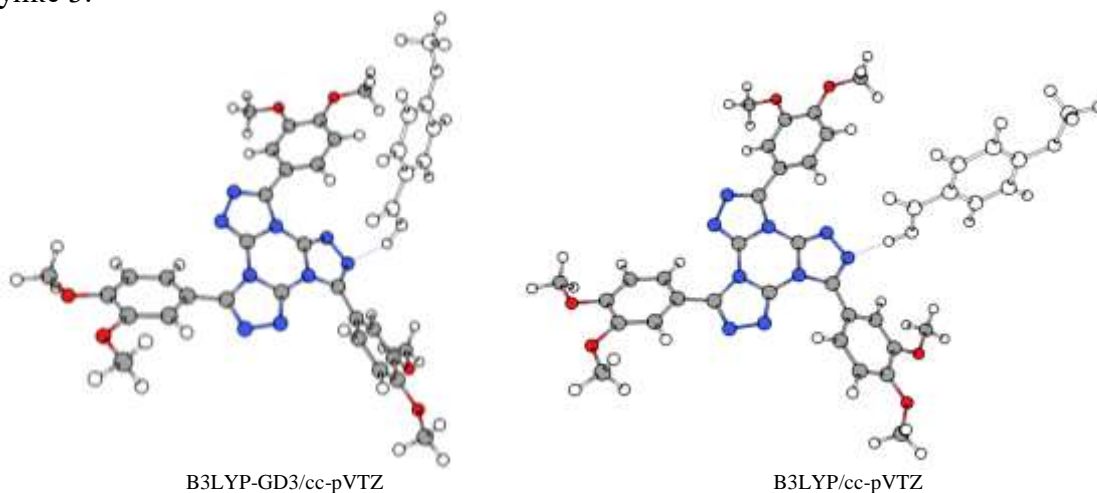


Рис. 3. Геометрическое строение водородосвязанных комплексов 4-метилоксибензойной кислоты с 3,7,11-трис(3,4-диметоксифенил)трис[1,2,4]-триазоло[1,3,5]триазином, полученное с помощью метода B3LYP/cc-pVTZ с учетом (GD3) и без учета дисперсионных взаимодействий

На его примере была показана роль учета дисперсионных взаимодействий в подобных объектах. Из рисунка видно, что геометрическое строение претерпевает серьезные изменения при добавлении дисперсионной поправки, кроме того, значительно отличаются энергии комплексообразования, а также геометрические характеристики водородной связи (таблица 1).

Таблица 1.

Энергии комплексообразования ($E_{\text{комп}}$) и геометрические характеристики водородных связей в комплексе 4-метилоксибензойной кислоты с 3,7,11-трис(3,4-диметоксифенил)трис[1,2,4]-триазоло[1,3,5]триазином состава 1:1

Метод/базис	$-E_{\text{комп.}}$ ккал/моль	$r(\text{H}\cdots\text{N})$, Å	$r(\text{O}-\text{H})$, Å	$\angle\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$, °
B3LYP-GD3/cc-pVTZ	16.71	1.837	0.988	154.9
B3LYP/cc-pVTZ	8.43	1.814	0.992	178.9

Без добавления дисперсионной поправки молекула кислоты встраивается между двумя 3,4-диметоксифенильными фрагментами, в то время как добавление дисперсионной поправки приводит к тому, что молекула кислоты располагается ближе к одному из 3,4-диметоксифенильному фрагменту, при этом плоскость бензольного кольца кислоты почти перпендикулярна плоскости бензольного кольца в 3,4-диметоксифенильном фрагменте.

Таким образом, значительное увеличение энергии комплексообразования (табл. 1) при учете дисперсионной поправки обусловлено изменением геометрии Н-комплекса и дополнительными взаимодействиями между указанными фрагментами двух молекул. При этом образующая водородная связь незначительно ослабляется. Результаты работы позволяют заключить, что учет дисперсионных взаимодействий для подобных объектов позволяет получить более надежные структурные данные.

Для того чтобы оценить возможность формирования смоделированных Н-комплексов в процессе самоорганизации необходимо сравнить выигрыш в энергии при формировании циклических димеров кислоты и Н-комплексов. Так как понижение энергии при формировании димера составляет 8.6 ккал/моль на одну водородную связь (B3LYP-GD3/cc-pVTZ), а при формировании Н-комплекса – 16.7 ккал/моль, то можно ожидать, что комплексы будут формироваться самопроизвольно.

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки РФ для Ивановского гос. университета (Грант № FZZM-2020-0006)

1. Wöhrle T., Wurzbach I., Kirres J., Kostidou A., Kapernaum N., Litterscheidt J., Haenle J. C., Staffeld P., Baro A., Giesselmann F., Laschat S. Discotic Liquid Crystals // Chemical Reviews, 2015. 116(3). P. 1139–1241.

2. Аكوпова О.Б., Усолицева Н.В. Дизайн низкомолекулярных и полимерных дискотических мезогенов // Высокомолекулярные соединения, Серия А. 2010. Т. 52, № 10. С. 1728–1755.

3. Laschat S., Baro A., Steinke N., Giesselmann F., Hagele C., Scalia G., Judele R., Kapatsina E., Sauer S., Schreivogel A. et al. Discotic Liquid Crystals: From Tailor-Made Synthesis to Plastic Electronics // Angew. Chem., Int. Ed. 2007. 46 (26). P. 4832–4887.

4. Giricheva N.I., Syrбу S.A., Fedorov M.S., Bubnova K.E., Girichev G.V., Kiselev M.R. 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. Т. 277. С. 833–842.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛЫ ФЛАГЕЛЛИНА С ИОНАМИ ЦИНКА

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

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.

Квантовые точки играют важную роль в диагностике и мониторинге различных биопроцессов *in vivo*. Однако в качестве квантовых точек, обычно, используются тяжелые металлы, которые имеют достаточно токсичные свойства. Поэтому все больше ученых обращают своё внимание на развитие новых перспективных нано материалов, которые, могут быть синтезированы с помощью экологичных и эффективных методов. В частности, разрабатываются методы получения наночастиц сульфидов посредством биосинтеза с помощью использования бактерий *Bacillus subtilis* 168 [1]. Главным достоинством такого метода является то, что единственным белком, участвующим в процессе образования и адсорбирующимся на поверхности частиц, является белок флагеллин, присутствующий в жгутиках бактерии, присутствующий в жгутиках бактерий и обладающий уникальными характеристиками, обуславливающими его высокую подвижность, благодаря которой флагеллин может организовываться в полые цилиндрические структуры.

Методами молекулярной динамики было изучено поведение флагеллина в водных растворах солей, используемых в процессе синтеза наночастиц сульфида цинка. В качестве исследуемых объектов была рассмотрена молекула флагеллина и ионы цинка и хлора поскольку основной солью рабочего раствора, используемого в ходе бактериального синтеза, является хлорид цинка [1]. В этом взаимодействии будем уделять внимание ионам цинка, поскольку в ходе бактериального синтеза образуются наночастицы именно этого металла. Ионы хлора обеспечивают электронейтральность системы.

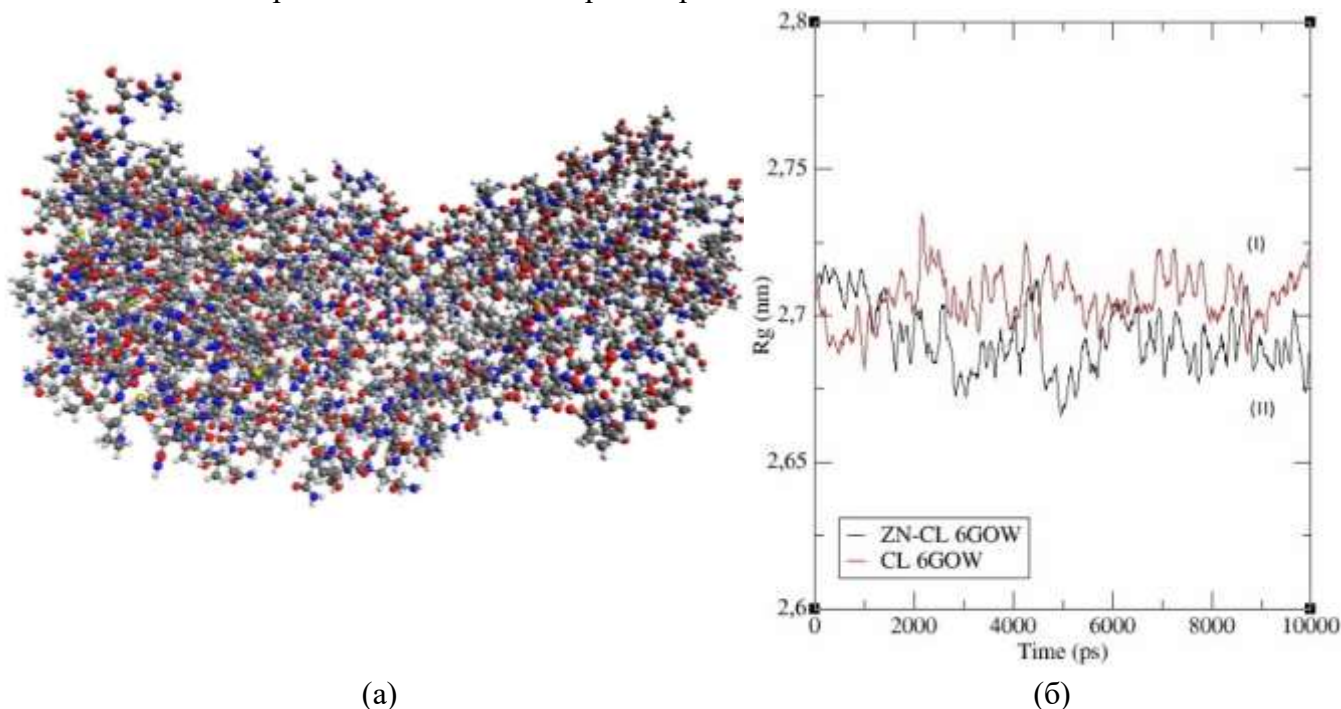


Рис.1. Рассчитанная молекулярная структура флагеллина (а) и радиус инерции флагеллина (б) в присутствии ионов хлора (б, (I)) и ионов хлора и цинка (б, (II)).

Молекулярное моделирование проводилось при помощи программного комплекса GROMACS с использованием силовых полей AMBER99SB-ILDN [2] и трехточечного сольвата TIP3P. Аминокислотная последовательность флагеллина 6GOW (рисунок 1а) взята

из международной базы данных белков RCSB PDB [3]. На основе анализа среднего радиуса инерции и графика возникновения водородных связей между протеином и ионами цинка была изучена динамика молекул флагеллина.

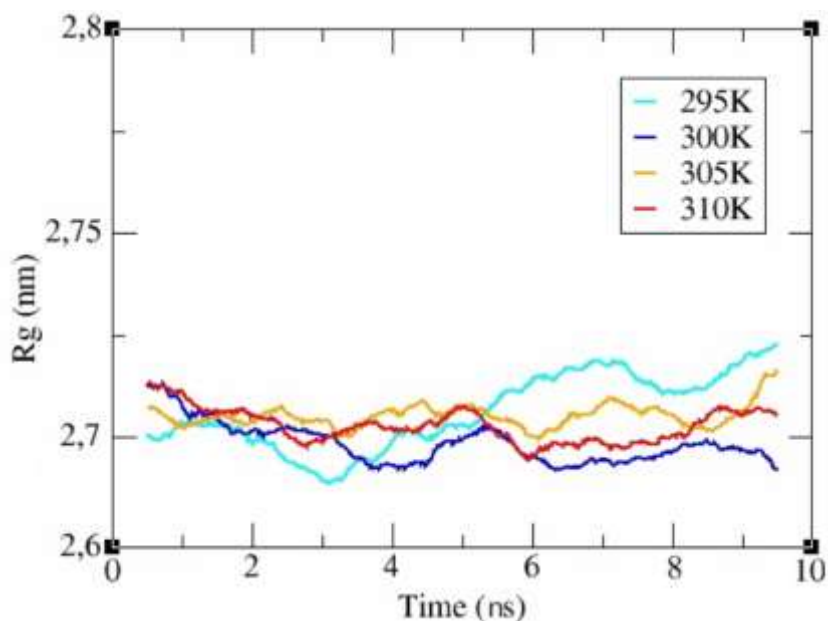


Рис.2. Зависимость радиуса инерции от температуры

В результате наших исследований была получена сольватированная электронейтральная система, состоящая из белка и ионов. Характеристикой определяющей поведение белковой структуры является радиус инерции, характеризующий меру компактности, посредством определения удалённости масс атомов от общего центра масс. В ходе расчётов было обнаружено, что в растворе, содержащем ионы хлора и цинка, средний радиус инерции постепенно уменьшался (на графике, рисунок 1б, радиус инерции белка в присутствии ионов цинка обозначен чёрным цветом, без ионов цинка - красным).



Рис. 3. Зависимость от времени числа водородных связей между ионами цинка и молекулой флагеллина.

Также была выявлена зависимость радиуса инерции белка в растворе ионов цинка (Zn) и хлора (Cl) от температуры (рисунок 2). Флагеллин стремится занять более компактную структуру при $T = 300\text{K}$. При температуре 305K и выше тепловое движение молекул препятствует образованию устойчивых связей с ионами. Таким же образом при температуре

295К и ниже биологическая активность белка падает. Это все выражается тем, что графики данных функций лежат выше и имеют тенденцию к увеличению значений.

Кроме того, было отслежено количество возникающих в системе водородных связей, что показано на рисунке 3. Из рисунка видно, что с увеличением времени количество водородных связей растёт, что говорит о том, что происходит электростатическое взаимодействие между ионами цинка и аминокислотами флагеллина. Это показывает электростатическую природу механизма образования наночастиц сульфида цинка.

Таким образом, по результатам молекулярного моделирования можно сделать вывод, что в присутствии ионов цинка степень комплексообразования молекулы флагеллина существенно возрастает, что способствует образованию наночастиц металла, причём наиболее эффективно этот процесс происходит при 300К (26,8 °С) — температуре, близкой к комнатной, когда все биологические процессы наиболее активны. Увеличение количества водородных связей при уменьшении радиуса инерции подтверждает электростатические механизмы комплексообразования в случае аминокислот флагеллина и ионов цинка.

Исследование проводилось на основе моделирования динамики молекулы белка флагеллина с помощью программного комплекса GROMACS. В качестве исследуемых объектов была рассмотрена молекула флагеллина 6GOW, ионы цинка и хлора, поскольку основной солью рабочего раствора, используемого в ходе бактериального синтеза, является хлорид цинка. Были рассчитаны следующие параметры: распределение ионов цинков возле белка флагеллина, радиус инерции и его зависимость от температуры, количество образующихся водородных связей. В результате моделирования было обнаружено, что радиус инерции молекулы флагеллина снижается при температуре раствора 300К. Это говорит о том, что молекула скручивается, образуя наночастицу цинка. Данная температура в 300К соответствует оптимальным условиям протекания биологических процессов.

На основе анализа среднего радиуса инерции и распределения заряда изучена динамика молекул флагеллина в присутствии ионов цинка и хлора. Было обнаружено, что в растворе, содержащем ионы хлора и цинка, средний радиус инерции постепенно уменьшается. Это указывает на то, что молекула флагеллина постепенно сворачивается. Также из расчетов можно сделать вывод, что с увеличением времени количество водородных связей между ионами цинка и аминокислотами флагеллина возрастает.

1. Журавлева О.А., Воейкова Т.А., Хаддаж М.Х. и др. Бактериальный синтез наночастиц сульфидов кадмия и цинка. Характеристика и перспектива их применения // Молекулярная генетика, микробиология, вирусология. 2018. № 36 (4). С. 191–198.

2. K. Lindorff-Larsen, S. Piana, K. Palmo, P. Maragakis, J. L. Klepeis, R. O. Dror, D. E. Shaw Improved side-chain torsion potentials for the Amber ff99SB protein force field // Proteins: Structure, Function, and Bioinformatics. 2010 Volume 78, Issue 8, P.1950-1958

3. RCSB Protein Data Bank. [Электронный ресурс] Режим доступа: <https://www.rcsb.org/3d-view/6GOW> doi 10.2210/pdb6GOW/pdb

КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И ЦИС-ТРАНС ИЗОМЕРИЗАЦИЯ МОЛЕКУЛ 4-ФЕНИЛАЗОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ И 4-ФЕНИЛАЗОФЕНОЛА

Филиппов А.А., Федоров М.С.

Ивановский государственный университет

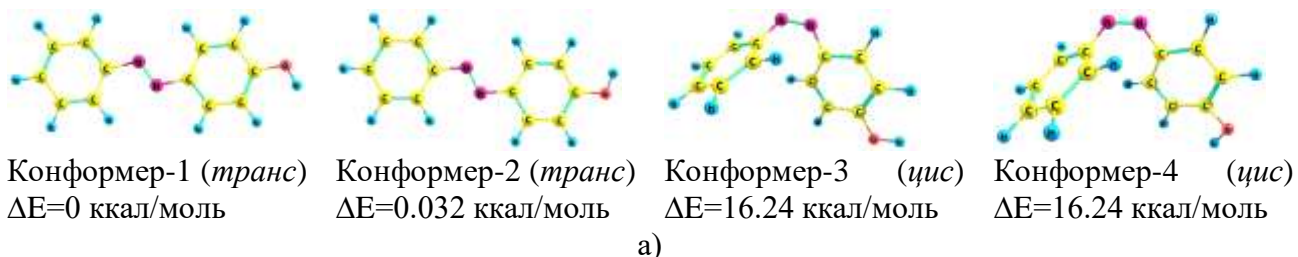
Структура молекул 4-фенилазобензойной кислоты (4-ФАБК) и 4-фенилазофенола (4-ФАФ) позволяет использовать их в качестве моnofункциональных компонентов потенциально мезогенных водородосвязанных комплексов. Для предсказания возможности образования таких комплексов предварительно необходимо получить информацию о конформационных свойствах и строении конформеров свободных молекул 4-ФАБК и 4-ФАФ. Для этих целей успешно могут быть применены методы квантовой химии.

В данной работе выполнен конформационный поиск и анализ геометрического и электронного строения конформеров молекул 4-ФАБК и 4-ФАФ (рис. 1), а также рассмотрены особенности переходов между *транс*- и *цис*-конформерами. В программе Gaussian09 были выполнены расчёты потенциальных функций внутреннего вращения фрагментов молекул, выполнена полная геометрическая оптимизация и расчёт частот колебаний всех найденных конформеров исследуемых молекул. Исследование выполнено с использованием метода DFT (B3LYP/cc-pVTZ), для визуализации результатов расчётов использована программа ChemCraft.



Рис. 1. Структурные формулы исследуемых соединений

Молекула 4-ФАФ имеет 2 нежёстких торсионных координаты: возможно вращение фенильного фрагмента вокруг связи N=N и группы OH вокруг связи C-O. Для молекулы 4-ФАБК к 2 указанным торсионным координатам добавляется возможность вращения группы COOH вокруг связи C-C. Были рассчитаны и построены потенциальные функции внутреннего вращения относительно указанных нежёстких торсионных координат. Их анализ показал, что молекула 4-ФАФ имеет 4 конформера, а молекула 4-ФАБК имеет 8 конформеров (рис. 2).



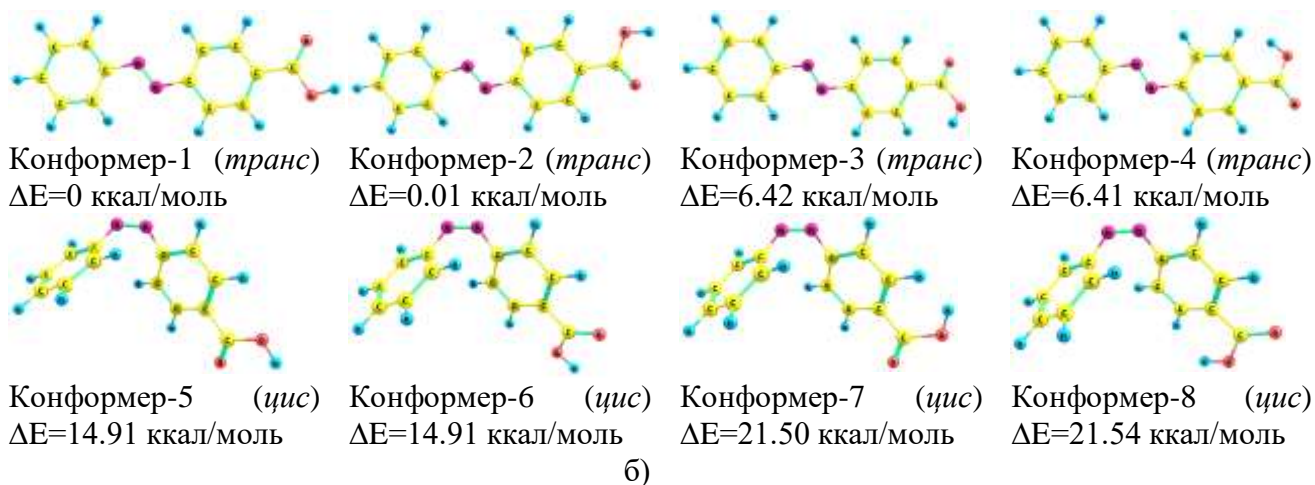
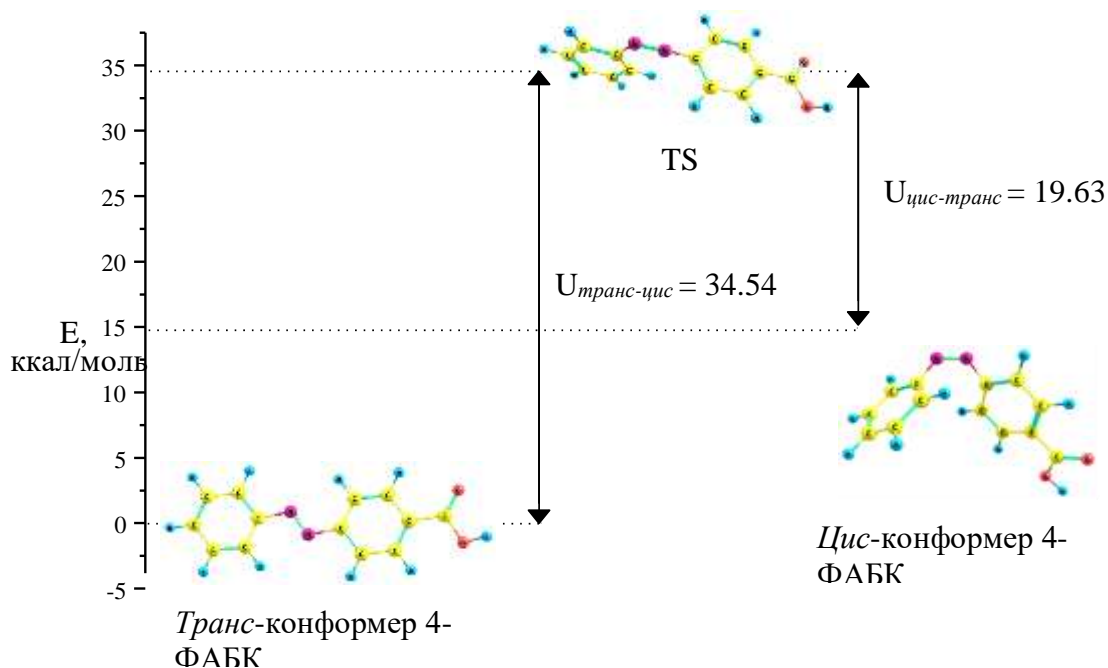


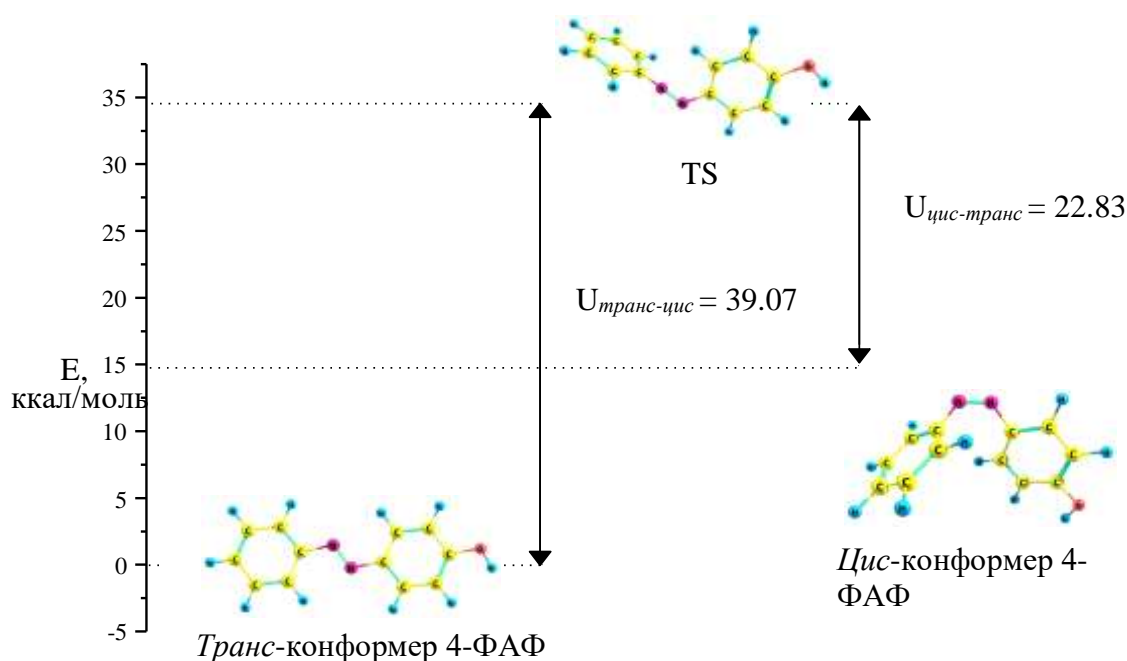
Рис. 2. Конформеры молекул 4-ФАФ (а) и 4-ФАБК (б)

Как видно из рисунка 2, конформеры каждой молекулы можно разделить на 2 типа – *цис*- и *транс*-конформеры. Рассчитанные величины относительных электронных энергий свидетельствуют о том, что *цис*-конформеры для свободных молекул практически не реализуются и являются высокоэнергетическими. Однако известно, что соединения, содержащие азо-группы способны к *цис-транс* изомеризации при воздействии внешних факторов, что даёт им возможность выступать в качестве молекулярных переключателей [1-4], причём особый интерес представляют структуры переходных состояний между изомерами [5]. В нашей работе рассмотрена возможность *цис-транс* перехода в исследуемых молекулах путём внутреннего вращения фенильного фрагмента вокруг связи N=N.

Для построения потенциальной функции внутреннего вращения угол C–N=N–C изменялся от 180° до 0° с шагом в 10°, однако попытки определить TS показали, что реализуется лишь единственное TS с линейным фрагментом –N=N–C–. На рисунке 3 приведены полученные потенциальные функции для молекул 4-ФАБК и 4-ФАФ.



а)



б)

Рис. 3. Изменение энергии и строения молекул 4-ФАБК(а) и 4-ФАФ(б) в процессе *транс-цис* изомеризации

На рисунке 3 показано геометрическое строение изомеров и переходных состояний между *транс*- и *цис*-изомерами молекул 4-ФАБК и 4-ФАФ, а также величины энергетических барьеров между двумя изомерами. *Транс*-изомер имеет симметрию C_s , *цис*-изомер – симметрию C_1 , TS – симметрию C_1 .

Таким образом показано, что TS между *транс*- и *цис*-изомерами как 4-ФАБК, так и 4-ФАФ содержит линейный фрагмент $-N=N-C-$. Высокие потенциальные барьеры между изомерами свидетельствуют о невозможности самопроизвольного перехода из одного в другой, однако сравнение величин потенциальных барьеров показало, что для молекулы 4-ФАБК он ниже на 4.5 ккал/моль.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-00231

1. Beharry A. A., Woolley G. A. Azobenzene photoswitches for biomolecules // *Chemical Society Reviews*, 2011. V. 40(8). P. 4422-4437.

2. Zhu M., Zhou H. Azobenzene-based small molecular photoswitches for protein modulation // *Organic & biomolecular chemistry*, 2018. V. 16(44). P. 8434-8445.

3. Rhee S. B., Jaffe H. H. Photochemical and Thermochemical Cis-Trans Isomerization of Azoxybenzene // *Journal of the American Chemical Society*, 1973. V. 95(17). P. 5518-5521.

4. Han M., Ishikawa D., Honda T., Ito E., Hara M. (2010). Light-driven molecular switches in azobenzene self-assembled monolayers: effect of molecular structure on reversible photoisomerization and stable cis state. *Chemical Communications*, 2010. V. 46(20). P. 3598.

5. Гиричева Н.И., Лебедев И.С., Федоров М.С., Бубнова К.Е., Гиричев Г.В. Структурные аспекты процессов *транс-цис* изомеризации азобензола, 4,4'-азопиридина и азоксибензола // *Журнал структурной химии*, 2021. Т. 62. № 12. С. 2097-2108.

СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ Н-КОМПЛЕКСОВ ДИГИДРОКСИБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

Финашкин Д.С., Бабков Л.М.

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

Дигидроксибензойные кислоты ($C_7H_6O_4$, ДГОбК) представляют собой подкласс гидроксибензойных кислот, обладающих двумя гидроксильными группами, относительное положение которых определяет свойства молекул. Существует 6 структурных изомеров ДГОбК, которые различаются положением групп OH: 2,3-ДГОбК (2-пирокатеховая кислота), 2,4-ДГОбК (β -резорциловая кислота), 2,5-ДГОбК (гентизиновая кислота), 2,6-ДГОбК (γ -резорциловая кислота), 3,4-ДГОбК (протокатеховая кислота), 3,5-ДГОбК (α -резорциловая кислота). В нормальных условиях ДГОбК существуют в виде димеров, образованных внешними водородными связями. Структура димеров ДГОбК схематически показана на рис.1.

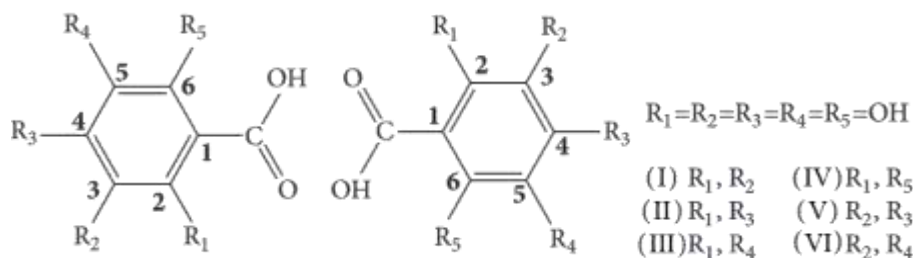


Рис. 1. Структурные формулы димеров ДГОбК (I, II, III, IV, V и VI) с указанием атомной маркировки и их тривиальными названиями [1]

Структурно-динамические модели изолированных димеров изомеров молекул ДГОбК построены с использованием метода теории функционала плотности B3LYP/6-31G (d) [3, 4] и программного комплекса GAUSSIAN. Рассчитаны основные параметры молекул: минимизированные энергии, геометрия, дипольные моменты, колебательные спектры, интенсивности в ИК спектрах.

Энергии и дипольные моменты димеров изомеров ДГОбК представлены в таблице 1. Структуры ядер их Н-комплексов и их геометрические параметры показаны на рис. 2.

Таблица 1.

Дипольные моменты и энергии димеров ДГОбК		
Димер	d, Дебай	E, Хартри
2,3-ДГОбК	0,0013	-1142,56595091
2,4-ДГОбК	0,0036	-1142,57065622
2,5-ДГОбК	0,0007	-1142,52202446
2,5-ДГОбК'	0,0005	-1142,55719452
2,6-ДГОбК	0,0011	-1142,55081695
3,4-ДГОбК	0,0014	-1142,54440461
3,5-ДГОбК	0,0007	-1142,54047583

Выяснилось, что углы O-H-O, образованные внешними водородными связями, отличаются незначительно, находясь в диапазоне $177,5^\circ \pm 1^\circ$, то есть с расхождением $\sim 0,56\%$. При этом длины O-H связей отличаются чуть более существенно – диапазон значений находится в районе $1,688 \pm 0,016 \text{ \AA}$, а расхождение составляет $\sim 0,95\%$. Конформер 2,5-ДГОбК' отличается от 2,5-ДГОбК поворотом связи O1-H4 в сторону атома кислорода O4

и наличием в нем внутренней водородной связи, что проявляется в его ИК спектре в области выше 3000 см^{-1} . Различия между структурами 2,5-ДГОБК и 2,5-ДГОБК' показаны на рис. 3.

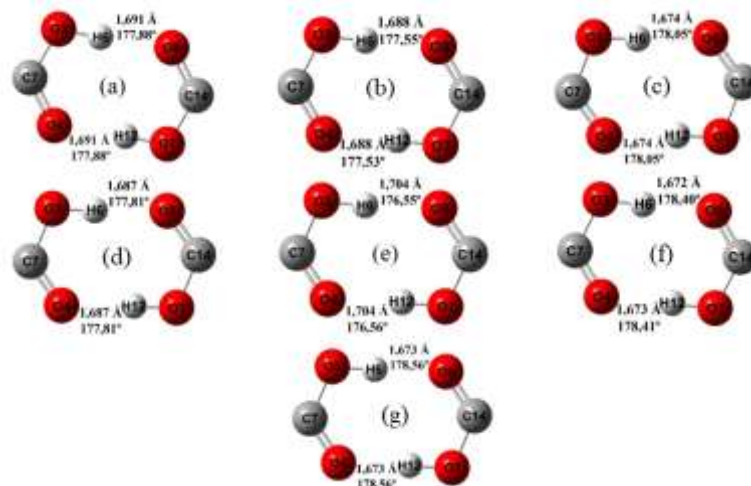


Рис. 2. Ядра Н-комплексов и геометрические параметры димеров ДГОБК: а) 2,3-ДГОБК; б) 2,4-ДГОБК; в) 2,5-ДГОБК; д) 2,5-ДГОБК' (конформер); е) 2,6-ДГОБК; ф) 3,4-ДГОБК; г) 3,5-ДГОБК



Рис. 3. Структуры молекул 2,5-ДГОБК (а) и 2,5-ДГОБК' (б)

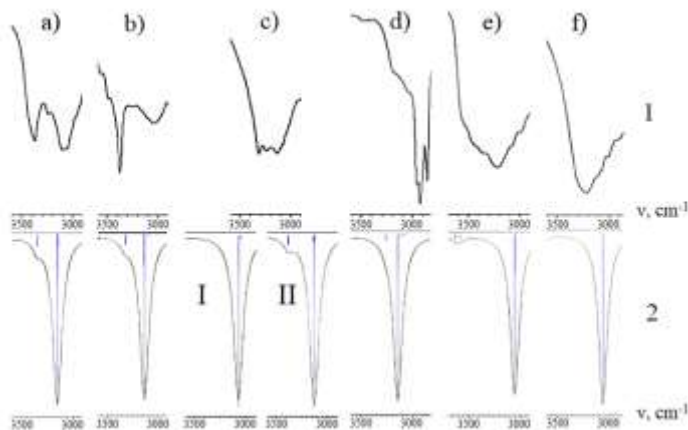


Рис. 4. Экспериментальные (1) и рассчитанные (2) ИК спектры димеров ДГОБК в диапазоне от ~ 2900 до $\sim 3600\text{ см}^{-1}$: а) 2,3-ДГОБК; б) 2,4-ДГОБК; в) 2,5-ДГОБК (I) и 2,5-ДГОБК' (II); д) 2,6-ДГОБК; е) 3,4-ДГОБК; ф) 3,5-ДГОБК

На рис. 4 показаны экспериментальные и рассчитанные ИК спектры димеров ДГОБК в области от ~ 2900 до $\sim 3600\text{ см}^{-1}$, где проявляются ОН-связи колебаний. Экспериментальные спектры взяты из базы данных, принадлежащей японскому национальному институту передовых промышленных наук и технологий [2] (ИКС образцов ДГОБК в таблетках KBr,

нужоле, в стабильной фазе измерены в диапазоне $400\text{-}4000\text{ см}^{-1}$ при температуре 295 К на спектрометре модели Nicolet 170SX с разрешением $0,25\text{ см}^{-1}$).

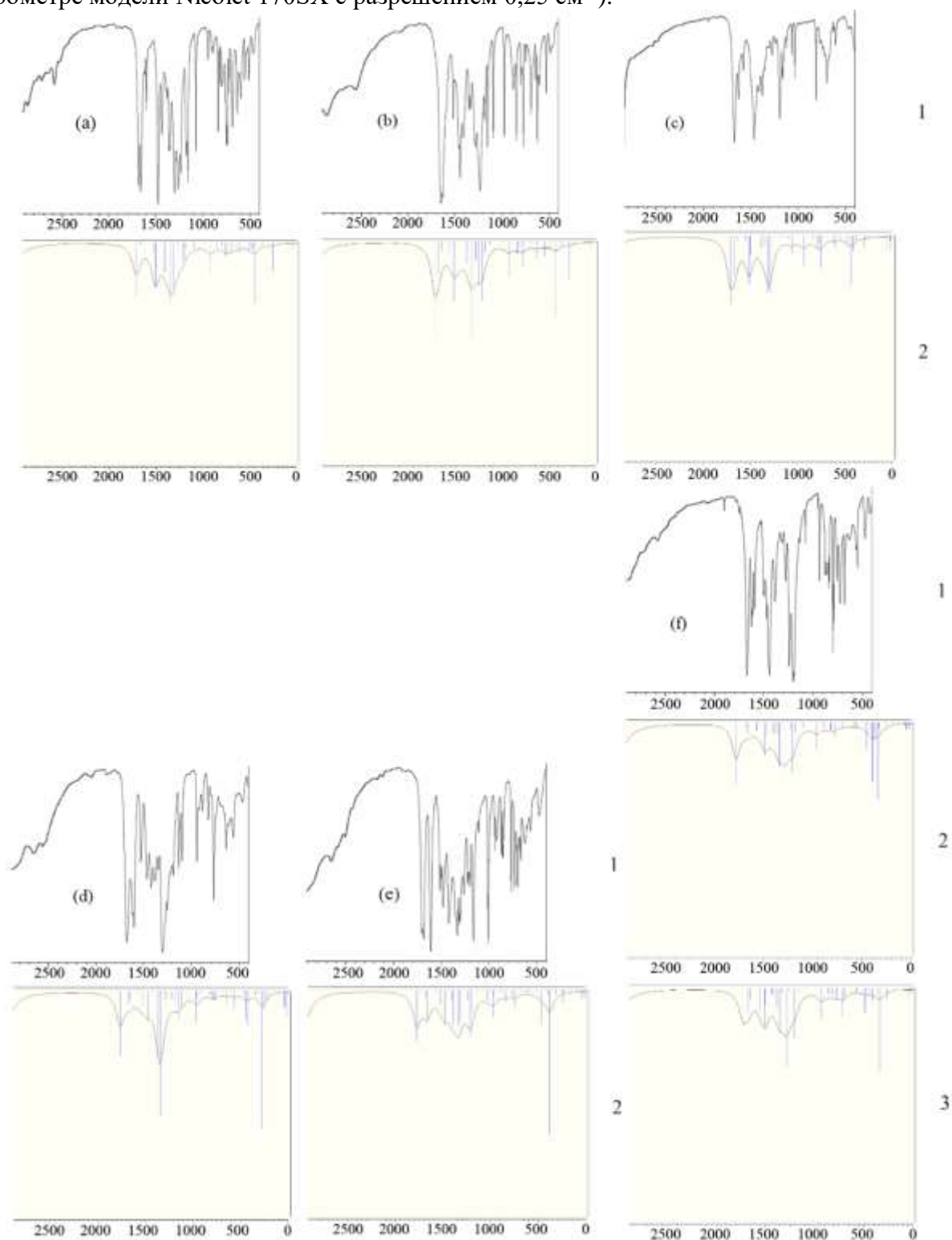


Рис. 5. Экспериментальные (1) и рассчитанные (2, 3) ИК спектры димеров ДГОБК в диапазоне от 0 до $\sim 2900\text{ см}^{-1}$: а) 2,3-ДГОБК; б) 2,4-ДГОБК; в) 2,6-ДГОБК; д) 3,4- ДГОБК; е) 3,5- ДГОБК; ф) 2,5-ДГОБК (2) и 2,5-ДГОБК' (3)

Расхождения между измеренными и рассчитанными частотами, обусловленные ограниченностью гармонического приближения сведены к минимуму масштабированием

вычисленных частот, широко используемым в мировой практике, см., например, [5-7]. В диапазоне от 3000 см^{-1} и выше коэффициент масштабирования составил 0,95.

Анализ результатов моделирования структуры и ИК спектров димеров изомеров ДГОВК указывает на заметное влияние положения ОН-групп на спектр.

Результаты моделирования также наглядно показывают сильное влияние на ИК спектр межмолекулярных водородных связей Н6--О8 и Н12--О4, объединяющих молекулы в димер. Это влияние проявляется в аномальном уширении полос, соответствующих валентным колебаниям связи О-Н, и увеличении их интенсивности в экспериментальных ИК спектрах (в рассчитанных спектрах интенсивности лежат в пределах от 4888 км/моль в димере 3,4-ДГОВК до 6071 км/моль в димере 2,6-ДГОВК). Колебательные частоты ОН-связей димеров молекул ДГОВК отличаются друг от друга незначительно, находясь в диапазоне $3050\pm 35\text{ см}^{-1}$. На формирование структуры полос измеряемых ИК спектров в этой области также влияют внутренние водородные связи Н4--О4. Их присутствие проявляется в спектрах димеров 2,3-, 2,4-, 2,6-ДГОВК и 2,5-ДГОВК' в менее широких диапазонах по сравнению с полосами, обусловленными наличием внешних ОН-связей. Их рассчитанные интенсивности также довольно значительны, хотя и меньше на порядок: от 226 км/моль для 2,6-ДГОВК до 421 км/моль для 2,3-ДГОВК.

Сравнение других областей колебательных спектров димеров ДГОВК (рис. 5) показывает незначительные различия в их интенсивности; однако следует отметить, что положение гидроксильных групп относительно фенильного кольца по-прежнему влияет на положение полос в ИК спектре. Так, например, частоты, соответствующие неплоским деформационным колебаниям связей ОН димерного кольца (ядра Н-комплекса), не имеют четко определенного места в спектральной картине и отличаются в разных группах молекул. В соединениях с наличием внутренней водородной связи (2,3-, 2,4-, 2,6-ДГОВК и 2,5-ДГОВК') частоты, соответствующие обоим колебаниям, находятся в диапазонах $874\pm 6\text{ см}^{-1}$ и $929\pm 5\text{ см}^{-1}$, а в димерах, не содержащих внутренних водородных связей, наблюдается смещение этих полос в область более высоких частот; а именно: $915\pm 5\text{ см}^{-1}$ и $964\pm 5\text{ см}^{-1}$. При этом частоты, соответствующие неплоским колебаниям связей ОН, подвержены большей изменчивости при рассмотрении спектров молекул. Для большинства молекул эти колебания лежат в области $405\pm 30\text{ см}^{-1}$, в то время как для конформера 2,5-ДГОВК' соответствующие колебания сдвинуты в высокочастотную сторону: 713 см^{-1} и 714 см^{-1} .

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что различные изомеры ДГОВК могут быть идентифицированы на основе анализа их ИК спектров и в зависимости от этого предположены возможные свойства той или иной молекулы, а также ее дальнейшее применение в различных областях.

1. D. Milenković, J. Đorović, S. Jeremić, J. M. Dimitrić Marković, E. H. Avdović, Z. Marković. Free Radical Scavenging Potency of Dihydroxybenzoic Acids. // Journal of Chemistry 2017. 2017.
2. https://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi AIST: Spectral Database for Organic Compounds, SDBS.
3. Kon, V. (2002). Physics-Uspekhi, 172(3), 336–348.
4. Popl, J. A. (2002). Physics-Uspekhi, 172(3), 349-356.
5. Yoshida H., Ehara A., Matsuura H.. Density functional vibrational analysis using wave number-linear scale factors. Chem. Phys. Lett. 2000, vol. 325, no. 4, p. 477-483.
6. Yoshida H., Takeda K., Okamura J., Ehara A., Matsuura H.. New Approach to Vibrational Analysis of Large Molecules by Density Functional Theory: Wavenumber-Linear Scaling Method. J. Phys.Chem. A., 2002, vol.106, no.14, p. 3580-3586.
7. Березин К.В., Нечаев В.В., Кривожижина Т.В. Применение метода линейного масштабирования частот в расчетах нормальных колебаний многоатомных молекул // Оптика и спектр. 2003. Т. 94. № 3. С. 398-401.

КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ГИДРАЗИДОВ БЕНЗОЙНОЙ И САЛИЦИЛОВЫХ КИСЛОТ ПО ДАННЫМ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Чегодаев Н.А., Колесникова И.Н., Шишков И.Ф.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Молекулярное строение гидразидов бензойной и салициловых кислот представляет интерес для медицинской химии, поскольку гидразид бензойной кислоты является структурным аналогом противотуберкулезного препарата изониазида, а гидразид салициловой кислоты является биоизостерным аналогом жаропонижающего средства амида салициловой кислоты. Однако детальное структурное исследование для гидразида салициловой кислоты проводилось только в кристаллической фазе с помощью рентгеноструктурного анализа [1], тогда как в случае гидразида бензойной кислоты данным методом был исследован только медный комплекс данного соединения с нитратом меди [2].

В настоящей работе конформационный анализ гидразидов бензойной и салициловых кислот в отсутствие межмолекулярных взаимодействий проведен с применением квантово-химических расчетов на теоретических уровнях B3LYP/6-31G (d,p), B3LYP/cc-pVTZ и MP2/cc-pVTZ. Показано, что конформационное разнообразие молекул гидразидов ароматических кислот обусловлено различной ориентацией заместителей вокруг связей C–N и N–N гидразидной группы, а также в случае гидразида салициловой кислоты еще и различной ориентацией заместителей вокруг связи C–O гидроксильной группы и взаимной ориентацией гидроксильной и гидразидной группы. Все возможные конфигурации заместителей приводят к четырем возможным конформациям в случае гидразида бензойной кислоты и двенадцати возможным конформациям в случае гидразида салициловой кислоты. Расчеты процентного содержания конформеров в газовой фазе при комнатной температуре согласно распределению Больцмана показывают, что только один конформер является преобладающим как для гидразида бензойной, так и для гидразида салициловой кислоты (более 99%) (Рисунок 1). Для основных конформеров рассчитаны значения геометрических параметров, частот и амплитуд колебаний. С помощью NBO анализа, показано, что основной конформер салициловой кислоты стабилизирован за счет образования внутримолекулярной водородной связи между атомом кислорода карбонильной группы и атомом водорода гидроксильной группы ($E^{(2)}(LP(O) \rightarrow \sigma^*(O-H)) = 20$ кДж/моль, B3LYP/cc-pVTZ). Наличие внутримолекулярной водородной связи в гидразиде салициловой кислоты приводит к увеличению длины связи C=O на 0.02 Å и уменьшению угла поворота гидразидной группы относительно плоскости ароматического кольца на 13° по сравнению с гидразидом бензойной кислоты.

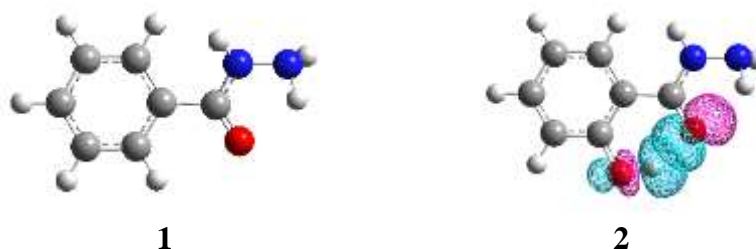


Рис. 1. Основные конформеры гидразидов бензойной (1) и салициловых кислот (2).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-03-00747 А.

1. I.A. Krol', V.M. Agre, V.S. Pangani // Zhurnal Strukturnoi Khimii, 1988, 29, 194.
2. O.A. Odunola, I.O. Adeoye, J.A.O. Woods // Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 2002, 32, 801.

ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ, ОПТИЧЕСКИХ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ С ПОЛИДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Шестаков А.Ф.^{1,2}

¹ Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка

² ФФФХИ МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва

Исследовано влияние зарядового и спинового состояния на строение и оптические спектры трехъядерных комплексов $[\text{Fe}(\text{TPyzPzEt}_8)(\text{ZnCl}_2)_2]$, $[\text{M}_3\text{O}(\text{Hhp})]$, $\text{M}=\text{Ni}$, Cu , $[\text{HAT}(\text{CN})_6(\text{FeCl}_2)_3]$, $[\text{HATNA}(\text{FeCl}_2)_3]$, $[\text{HATA}(\text{FeCl}_2)_3]$ и биядерных комплексов $[(\text{Cr}_2\text{V})_2(\text{flavanthron})]$, $(\text{HBQ})_6\text{M}_2$, $\text{M}=\text{Sc}$, Y с переходными и редкоземельными металлами, содержащими полидентатные лиганды: гексаазатрифениленгексакарбонитрил $\{\text{HAT}(\text{CN})_6\}$, гексаазатринафтилен (HATNA) гексаазатриантрацен (HATA), тритиадодекаазагексафилин (HhpH_3), октаэтилтетрапиразинопорфиразин, $(\text{TPyzPzEt}_8\text{H}_2)$ и 10-гидроксibenзо[h]хинолин (HBQH_2). В этих комплексах координация ионов металлов происходит по хелатному (N,N) или (N,O) узлу, за исключением флавантроновых комплексов с координацией Cr_2V фрагмента по карбонильной группе.

Трехъядерные комплексы 3d металлов с производными гексаазатрифенилена обладают высокой симметрией. При их восстановлении дополнительный электрон может локализоваться на атоме металла, или на лиганде, в зависимости характера заместителей, а также природы металла. Для полидентатных лигандов в восстановленном состоянии заселяются нижние свободные молекулярные орбитали и, как правило, возникают интенсивные электронные переходы в ближней ИК области из-за малого расщепления уровней в группе вакантных орбиталей свободного лиганда.

Кроме того, для парамагнитных металлоцентров возникает интересная возможность появления небольшой энергетической щели при различной взаимной ориентации спинов на металлах и лиганде, что приводит к активационному механизму температурной зависимости магнитного момента комплекса.

Комплексы редкоземельных металлов обладают интересными люминесцентными свойствами, которые зависят от равновесия между двумя формами гомолептических комплексов - моноядерной и биядерной.

Для квантово-химических расчетов равновесных геометрий, энергий и оптических спектров молекулярных структур использовали неэмпирический обменно-корреляционный функционал PBE [1] и расширенный базис для валентных электронов для псевдопотенциала SBK [2], а также TDDFT подход. Все расчеты проводились с помощью программного комплекса ПРИРОДА [3] и вычислительных возможностей Межведомственного суперкомпьютерного центра Российской академии наук.

1. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, , Generalized Gradient Approximation Made Simple, Phys. Rev. Lett., 1996, **77**, 3865.

2. W. J. Stevens, H. Bash and M. Krauss, Compact effective potentials and efficient shared-exponent basis-sets for the 1st-row and 2nd-row atoms J. Chem. Phys., 1984, **81**, 6026

3. D. N. Laikov, Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets, Chem. Phys. Lett., 1997, **281**, 151.

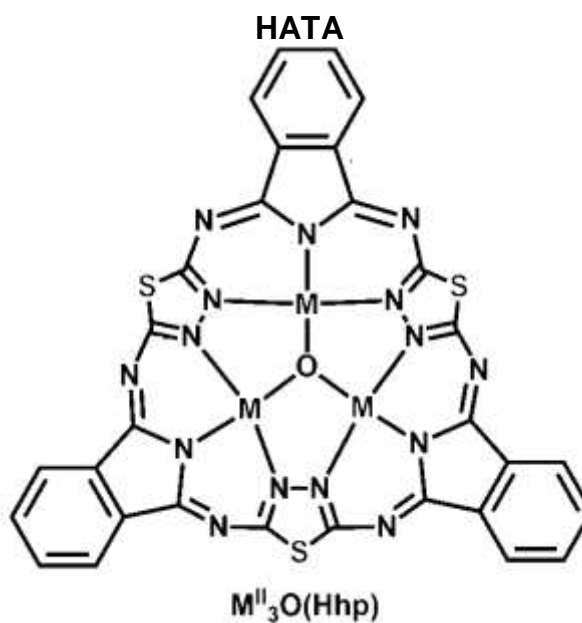
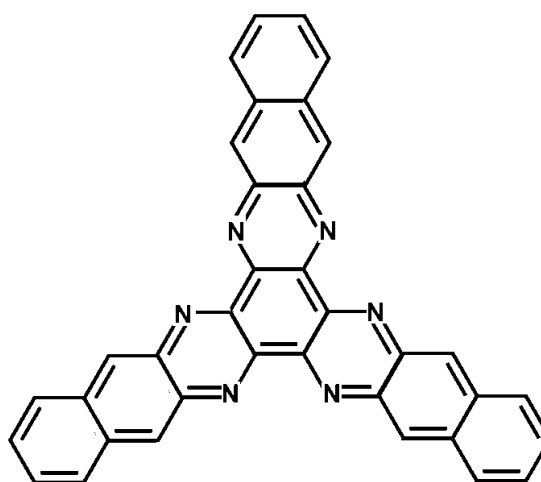
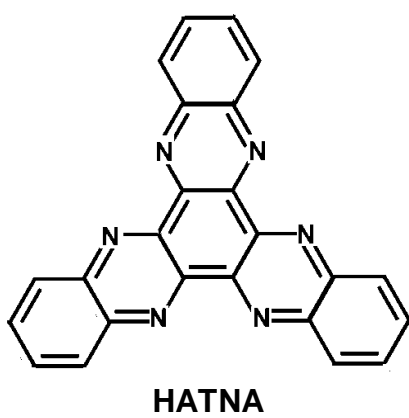
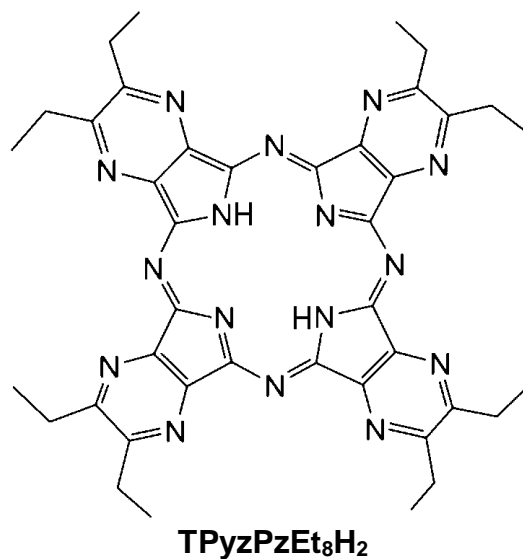
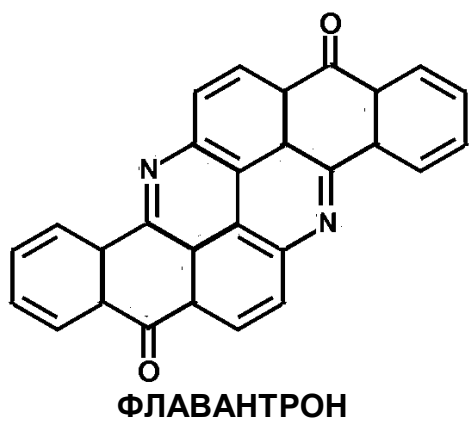


Рис 1. Структура полидентатных лигандов

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КОМПЛЕКСА ЦИНКА(II) С ЛИГАНДОМ НА ОСНОВЕ 1-ГИДРОКСИ-1*H*-ИМИДАЗОЛА: ПРЯМОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ ТАУТОМЕРНОЙ ФОРМЫ

Шеховцов Н.А., Бушуев М.Б.

Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН

С применением теоретических и экспериментальных методов исследованы фотофизические свойства комплекса $(HL)_2[ZnCl_4]$ ($L = 2$ - $(1$ -гидрокси-4,5-диметил-1*H*-имидазол-2-ил)пиридин) в твёрдом состоянии и в растворе MeCN[1]. Данный комплекс цинка(II) интересен тем, что содержит протонированные катионы HL^+ , образующие короткую внутримолекулярную водородную связь $O-H \cdots N$ (2.61 Å), и является редким представителем протонированных ESIPT-флуорофоров (ESIPT – Excited State Intramolecular Proton Transfer, фотоперенос протона в возбуждённом состоянии, рис. 1). Путём сравнения расчётных и экспериментальных данных подобран наиболее подходящий уровень теории для исследования люминесценции комплекса $(HL)_2[ZnCl_4] - PBE0/6-31G^*$.

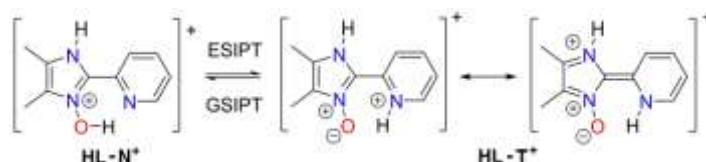


Рис. 1. Процесс фотопереноса протона в катионе HL^+ .

В основном состоянии этот комплекс имеет два минимума на кривой потенциальной энергии вдоль реакции фотопереноса протона, соответствующих нормальной ($HL-N^+$) и таутомерной ($HL-T^+$) формам (рис. 2). Спектр диффузного отражения $(HL)_2[ZnCl_4]$ представляет собой полосу с максимумом при 306 нм и плечом при 400–500 нм (рис. 3). Длинноволновая часть спектра диффузного отражения не может быть объяснена электронными переходами в нормальной форме комплекса. Согласно расчётам, поглощение в длинноволновой области (400–500 нм) обусловлено синглет-синглетными переходами в таутомерной форме. В возбуждённых состояниях минимумы кривых потенциальной энергии соответствуют таутомерной форме, причём барьер между нормальной и таутомерной формами отсутствует. Таким образом, фотовозбуждение нормальной формы соединения приводит к безбарьерному процессу ESIPT. В твёрдом состоянии комплекс флуоресцирует в голубой области спектра ($\lambda_{\text{макс.}} = 500$ нм). Рассчитанная длина волны эмиссии (524 нм) хорошо согласуется с максимумом экспериментальной полосы. Эмиссия комплекса обусловлена переходом $S_1^T \rightarrow S_0^T$; механизм данного перехода – перенос заряда с пиридинового цикла на имидазольный (рис. 3). Наличие барьера между двумя формами комплекса в основном состоянии допускает непосредственное возбуждение таутомерной формы с её последующей флуоресценцией.

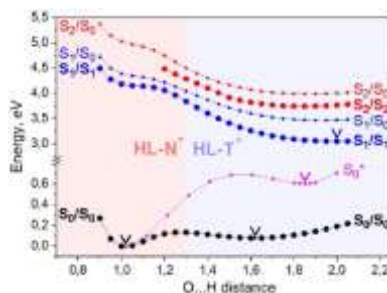


Рис. 2. Потенциальные кривые основного и возбуждённых состояний катиона HL^+ .

В отличие от твёрдого состояния, в растворе MeCN комплекс $(\mathbf{HL})_2[\mathbf{ZnCl}_4]$ демонстрирует двойную эмиссию в фиолетовой и синей областях спектра (рис. 4). Данное отличие связано с тем, что в люминесценции участвует не только таутомерная форма катиона \mathbf{HL}^+ ($S_1^T \rightarrow S_0^T$), но и его нормальная форма ($S_1^N \rightarrow S_0^N$, рис. 4). Эмиссия в растворе заметно зависит от длины волны возбуждающего света: при возбуждении высокими энергиями ($\lambda_{\text{ex}} = 320 \text{ nm}$) доминирует полоса флуоресценции нормальной формы, при более низких энергиях ($\lambda_{\text{ex}} = 350 \text{ nm}$) – полоса эмиссии таутомерной формы.

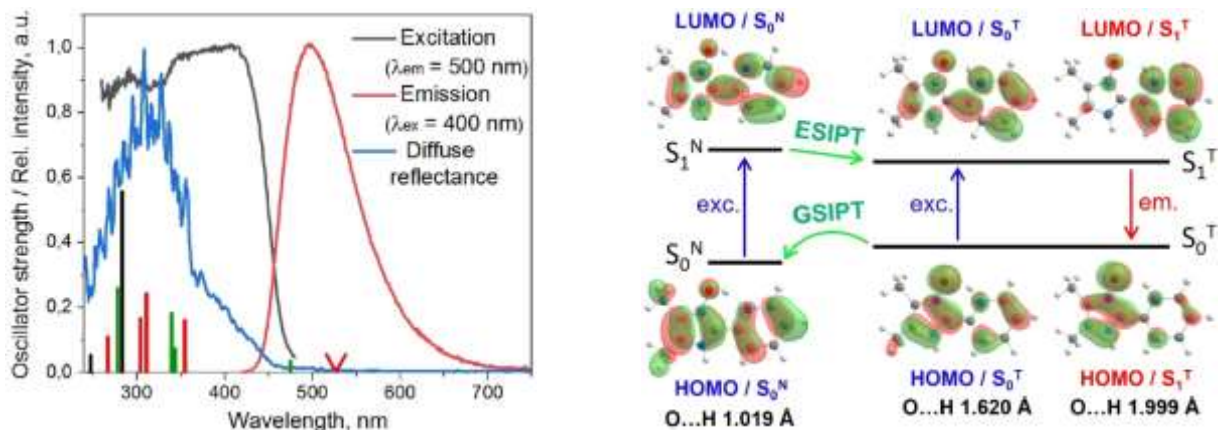


Рис. 3. Фотофизические свойства комплекса $(\mathbf{HL})_2[\mathbf{ZnCl}_4]$ в твёрдом состоянии. Слева: спектры диффузного отражения (синий), возбуждения (чёрный) и эмиссии (красный), поглощения с минимумов нормальной и таутомерной форм показаны вертикальными полосами. Справа: механизмы возбуждения, эмиссии и участвующие в них молекулярные орбитали.

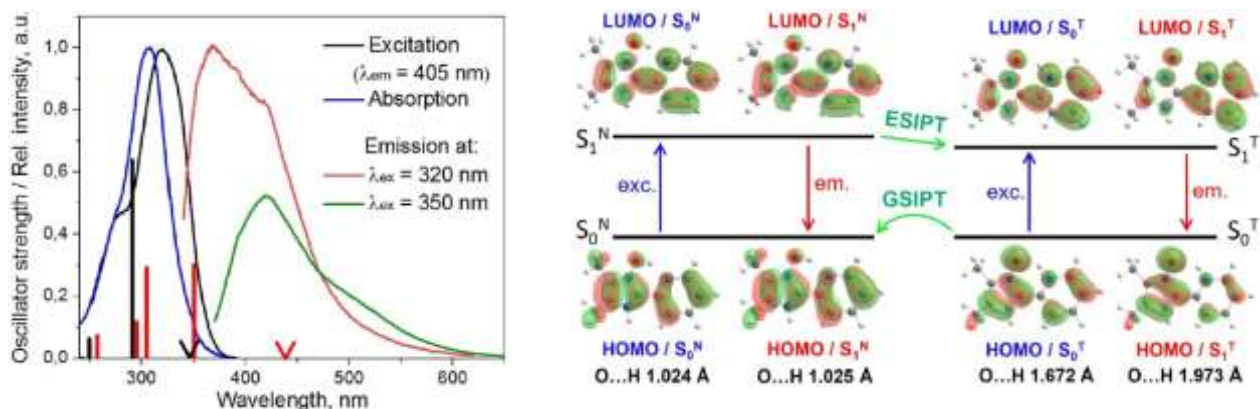


Рис. 4. Фотофизические свойства комплекса $(\mathbf{HL})_2[\mathbf{ZnCl}_4]$ в растворе MeCN. Слева: спектры поглощения (синий), возбуждения (чёрный) и эмиссии (красный и зелёный). Поглощения $S_0 \rightarrow S_n$ с минимумов нормальной и таутомерной форм показаны чёрными и красными вертикальными полосами, соответственно. Справа: механизмы возбуждения, эмиссии и участвующие в них молекулярные орбитали.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-13-00216, <https://rscf.ru/project/21-13-00216/>, <https://rscf.ru/en/project/21-13-00216/>, в Институте неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН.

1. Shekhovtsov N. A., Ryadun A. A., Bushuev M. B. Luminescence of a Zinc(II) Complex with a Protonated 1-Hydroxy-1*H*-imidazole ES IPT Ligand: Direct Excitation of a Tautomeric Form // *ChemistrySelect*. 2021. V. 6. P. 12346–12350.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭМИССИИ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ 1-ГИДРОКСИ-1*H*-ИМИДАЗОЛА, ДЕМОНИСТРИРУЮЩЕГО ФОТОПЕРЕНОС ПРОТОНА

Шеховцов Н.А., Бушуев М.Б.

Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН

Способность 1-гидрокси-1*H*-имидазолов существовать в двух таутомерных формах, N-гидрокси и N-оксидной, может быть использована при разработке новых типов флуорофоров, демонстрирующих фотоперенос протона в возбуждённом состоянии (ESIPT, ExcitedStateIntramolecularProtonTransfer). 1-Гидрокси-5-метил-2,4-ди(пиридин-2-ил)-1*H*-имидазол (**HL**), является первым примером ESIPT-флуорофоров на основе 1-гидрокси-1*H*-имидазола и имеющий короткую внутримолекулярную водородную связь O–H...N как предпосылку процесса ESIPT (рис. 1)[1]. В твёрдом состоянии **HL** демонстрирует флуоресценцию в жёлто-зелёной области спектра ($\lambda_{\max} = 535$ нм при 77 К, $\lambda_{\max} = 570$ –580 нм при 300 К) с малым стоковым сдвигом около 60-70 нм. Для систем с фотопереносом протона, люминесцирующих с большими стоковыми сдвигами порядка 200 нм, такой стоков сдвиг является нетипично малым.



Рис. 1. Процесс фотопереноса протона в **HL**.

С целью установления механизмов поглощения, возбуждения и люминесценции **HL** проводились квантово-химические расчёты по теории функционала плотности (DFT). Комбинированный метод квантовой и молекулярной механики (QM/MM) использовался для моделирования эмиссии **HL** в твёрдом состоянии (рис. 2, слева). С целью установления наиболее подходящего уровня теории, геометрии основного и возбуждённых состояний **HL** были оптимизированы набором гибридных GGA-функционалов (B3LYP, PBE0, BMK), гибридным мета-GGA-функционалом (M062X) и функционалами с поправкой на дальное действие (CAM-B3LYP и BW97XD). Проведено сравнение рассчитанных спектров и энергий поглощения и эмиссии с экспериментальными данными и установлено, что функционал PBE0 является наиболее подходящим для описания фотофизических свойств соединения **HL** (рис. 2, справа). В качестве базисного набора выбран валентно-расщеплённый базис Попла 6-31G*.

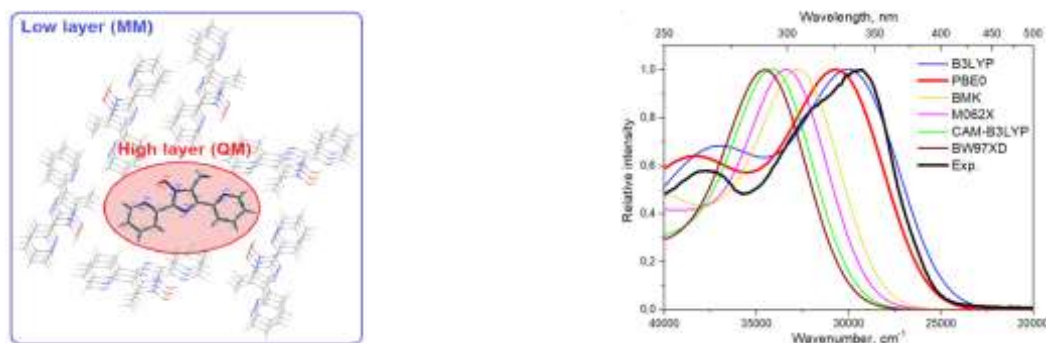


Рис. 2. Слева: фрагмент кристаллической структуры **HL**, взятый для расчёта методом QM/MM. По центру: сравнение экспериментального спектра поглощения **HL** со спектрами, рассчитанными с использованием различных функционалов.

По данным квантово-химических расчётов, аномально малый стоксов сдвиг флуоресценции может быть связан с наличием минимумов на поверхности потенциальной энергии основного состояния не только в нормальной (N-гидрокси), но и в таутомерной (N-оксидной) форме. Эти минимумы допускают «захват», фотовозбуждение и последующую эмиссию данной молекулы в таутомерной форме. Исследование потенциальных кривых реакции переноса протона выявило возможности безбарьерного перехода из нормальной в таутомерную форму в возбуждённых состояниях S_1 и S_2 (рис. 3, справа). Обнаружено наличие энергетически достижимого конического пересечения поверхностей потенциальной энергии состояний S_1 и S_0 . Поскольку конические пересечения являются эффективными каналами безызлучательных переходов в основное состояние, их наличие может объяснить невысокий квантовый выход эмиссии HL (2%). Фотофизические свойства HL являются необычными не только по причине нетипично малого стоксова сдвига, но и по причине несовпадения спектров возбуждения со спектрами диффузного отражения (рис. 3, слева). Максимум в спектре возбуждения не может быть описан переходами в нормальной форме, но хорошо описывается переходом $S_0 \rightarrow S_2$ в таутомерной форме. Флуоресценция соединения L^1 происходит против правила Каши из состояния S_2 , в то время как состояние S_1 безызлучательно деактивируется через коническое пересечение S_0/S_1 . Важно, что переход $S_2 \rightarrow S_0$ имеет заметно более высокую силу осциллятора, чем переход $S_1 \rightarrow S_0$, находящийся в инфракрасной области и не относящийся к наблюдаемой люминесценции в жёлто-зелёной области. Большой энергетический зазор между возбуждёнными состояниями S_1 и S_2 (0.7 эВ) способствует уменьшению скорости внутренней конверсии $S_2 \rightarrow S_1$, что ведёт к возможности излучательного перехода $S_2 \rightarrow S_0$ (рис. 3, справа). Полученные результаты вносят вклад в понимание механизмов реакции фотопереноса протона в возбуждённом состоянии и открывают новые перспективы для дизайна ESIPT-флуорофоров, проявляющих аномальную люминесценцию.

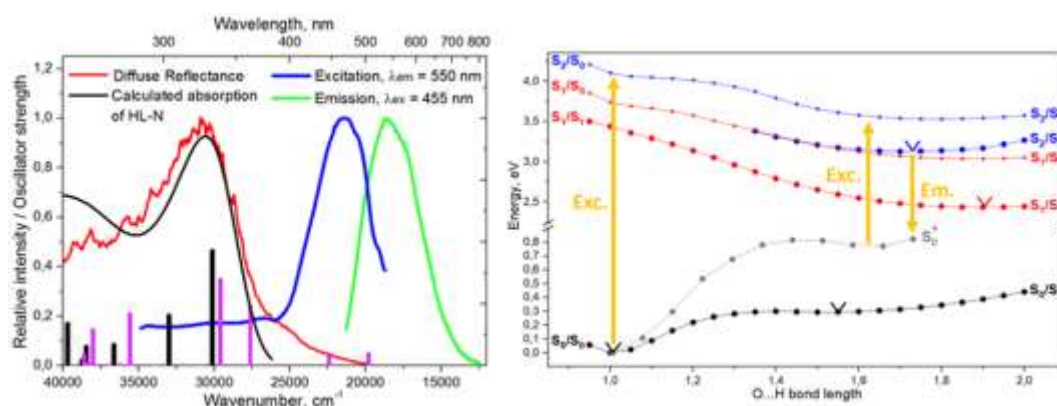


Рис. 3. Слева: спектры диффузного отражения (красный), возбуждения (синий) и эмиссии (зелёный) HL при 300 К, расчётный спектр поглощения (чёрный). Поглощения $S_0 \rightarrow S_n$ с минимумов нормальной и таутомерной форм показаны чёрным и фиолетовым, соответственно. Справа: потенциальные кривые основного и возбуждённых состояний HL вдоль реакции фотопереноса протона. Минимумы кривых показаны галочками.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-13-00216, <https://rscf.ru/project/21-13-00216/>, <https://rscf.ru/en/project/21-13-00216/>, в Институте неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН.

1. Shekhovtsov N. A., Nikolaenkova E. B., Berezin A. S., Plyusnin V. F., Vinogradova K. A., Naumov D. Y., Pervukhina N. V., Tikhonov A. Y., Bushuev M. B. A 1-Hydroxy-1H-imidazole ESIPT mitter Demonstrating anti-Kasha Fluorescence and Direct Excitation of a Tautomeric Form // ChemPlusChem. 2021. V. 86. P. 1436–1441.

ПОИСК СТЕРЕОДИФФЕРЕНЦИРУЮЩИХ ФАКТОРОВ АЦИЛИРОВАНИЯ 2-МЕТИЛПИПЕРИДИНА ОРТО-ЗАМЕЩЕННЫХ ПИПЕРИДИНОВ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Щетинкина М.А., Бородина О.С., Барташевич Е.В., Королёва М.А., Краснов В.П.

Южно-Уральский государственный университет (НИУ)
Институт Органического синтеза УрО РАН

Для оценки стереодифференцирующих факторов в реакции ацилирования замещенных пиперидинов [1] нами была использована разрабатываемая методология, учитывающая влияние сближения реагентов разных стереохимических конфигураций на диффузионной стадии реакции. Для этого проводилось молекулярно-динамическое моделирование реакционной смеси, состоящей из (*RS*)-2-метилпиперидина, ацилирующего агента, (*R*)-2,5-диоксопирролидин-1-ил)-2-феноксипропаноата и толуола, как растворителя.

Оптимизация структур проводилась полуэмпирическим методом. Точечные заряды вычислены по модели RESP методом Хартри-Фока с базисным набором 6-31G*. Построение топологии системы, расчеты молекулярной динамики и анализа полученных траекторий проводились в GROMACS версии 2019.4. Структурные характеристики ячейки реакционной смеси моделировались случайной расстановкой оптимизированных структур её компонентов в кубической ячейке с ребром 13 нм. Потенциальная энергия сконструированной системы была оптимизирована, затем для полученного состояния рассчитывалась равновесная молекулярная динамика протяжённостью 0,5 нс при постоянном объеме и температуре 298,15 К. Уравновешенное таким образом газообразное состояние конденсировали в жидкость в ходе молекулярной динамики продолжительностью 0,5 нс при постоянном давлении 5000 бар и 0,5 нс при давлении 1 бар. При конденсации ребро кубической ячейки сжалось до 5,7 нм.

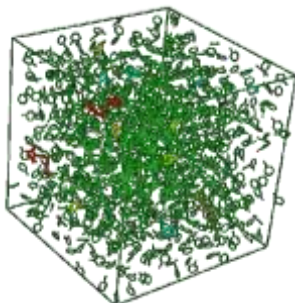


Рис. 1 Ячейка с реакционной смесью

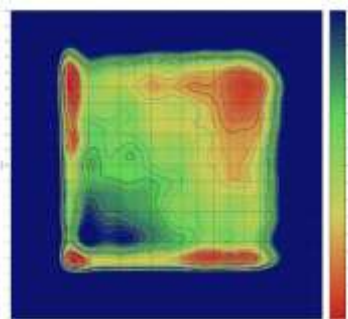


Рис. 2 Энергетическая карта

В ходе метадинамики использовались обобщенные переменные: расстояния от кислорода ацилирующего агента до атомов азота (*R*-) и (*S*-2-метилпиперидина). По энергетической карте (рис. 2) видно, что (*S*-) и (*R*-)2-метилпиперидин сближаются с ацилирующим агентом практически с равной вероятностью, однако на расстоянии 3-4 Å наблюдается большее понижение энергии в случае (*S*-)2-метилпиперидина (ось *y*), чем в случае (*R*-)2-метилпиперидина (ось *x*), значит, метод верно выявляет более вероятный подход, наблюдаемый в эксперименте.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, грант FENU 2020-0019.

1. Gruzdev D. et al. Acylative kinetic resolution of racemic methyl-substituted cyclic alkylamines with 2, 5-dioxopyrrolidin-1-yl (*R*)-2-phenoxypropanoate // Org. Biomol. Chem. – 2022.

КЛАСТЕРНЫЙ АНАЛИЗ ГИДРОСУЛЬФАТ ЭТИЛАММОНИЯ НА ОСНОВЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Яблоков М.Е.¹, Иванов А.М.¹, Стельмах Н.М.¹, Федорова И.В.²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет

²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН

Современные тенденции в области изучения ионных жидкостей, в том числе протонных, предполагают все более широкое и интенсивное применение не только экспериментальных, но и компьютерных методов, позволяющих определять структурные особенности и характер ион-ионных взаимодействий в жидкости. Особенно это важно при исследовании протонных ионных жидкостей, поскольку в них, наряду с кулоновскими и вандер-ваальсовыми взаимодействиями, значительную роль в образовании структуры жидкости играют водородные связи, влияя тем самым на их физико-химические свойства.

В данной работе проведены квантово-химические расчеты строения одиночной ионной пары и ионных кластеров гидросульфат этиламмония $(EA/SA)_n$, включающих число ионных пар $n \leq 6$ (рис. 1), в рамках теории функционала плотности B3LYP-GD3/6-31++G(d,p) с дальнейшим анализом функции электронной плотности по методу Бейдера (анализ QTAIM).

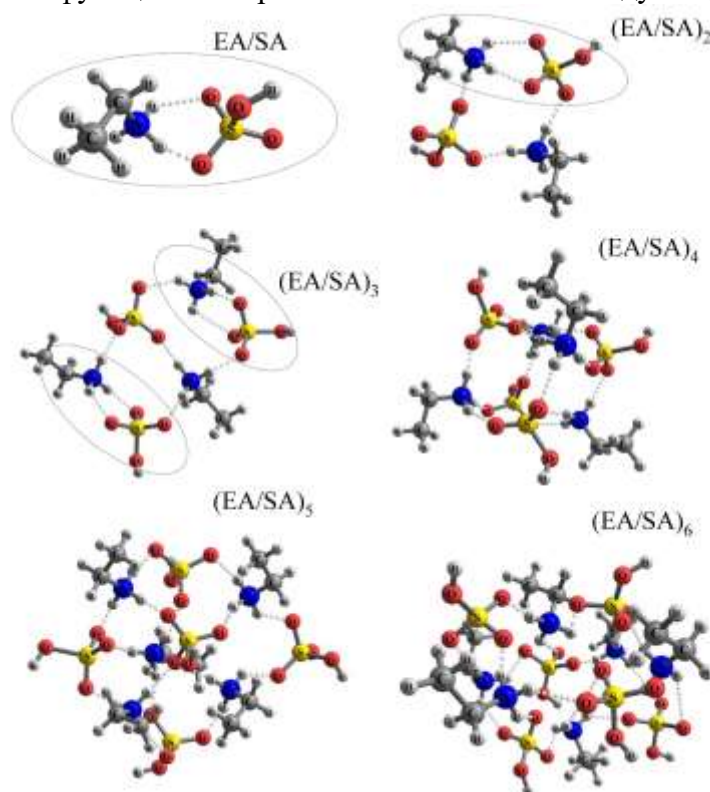


Рис. 1. Оптимизированные геометрии ионной пары EA/SA и ионных кластеров, включающих от двух до шести ионных пар.

Проведенное нами исследование показало, что взаимодействие катиона и аниона в одиночной ионной паре осуществляется не только за счет кулоновского ион-ионного взаимодействия, а также за счет образования двух водородных связей N-H...O между атомами водорода аминогруппы катиона и различными атомами кислорода аниона кислоты. Водородные связи N-H...O не эквивалентны между собой: межатомное расстояние H...O для одной связи 1.527 Å заметно меньше, чем для другой связи 1.943 Å. Углы NHO для обеих связей искажены от линейной геометрии и составляют 160.3° и 128.1°, соответственно. Подобная конфигурация ионной пары с двумя водородными связями, сохраняется и в

кластерах с $n=2, 3$. При этом связи N-H...O в таких конфигурациях, входящих в состав данных кластеров, являются более слабыми, о чем свидетельствуют более длинные расстояния N...O (1.797-1.962 Å для одной связи и 2.062-2.098 Å для другой связи). Последующее увеличение размера кластера приводит к усложнению структуры и формированию единой сетки водородных связей. Отдельные водородные связи N-H...O как в самих кластерах, так и при переходе от одного кластера к другому заметно отличаются по своим характеристикам. Расстояния N...O в водородно-связанных фрагментах в кластерных структурах составляют 1.650-2.062 ($n=2$), 1.741-2.098 ($n=3$), 1.735-1.942 ($n=4$), 1.714-1.947 ($n=5$) и 1.764-2.106 Å ($n=6$). Общей тенденцией при образовании всех водородных связей является удлинение ковалентной связи N-H катиона на 0.029–0.002 Å от ее величины в изолированном катионе (1.026 Å). При этом для каждого катиона в кластерах происходит существенное растяжение только одной из трех связей N-H, две другие связи, вовлеченные в водородное связывание с анионом, удлиняются в меньшей степени. Все это указывает на неравноценность образующихся водородных связей в кластерных структурах EA/SA. Большее удлинение N-H связи катиона, в свою очередь, приводит к образованию более короткого расстояния N...O в водородно-связанном фрагменте. Величины углов N-H...O в изученных кластерах лежат в пределах 130.6 - 177.4°, что указывает на наличие как линейных, так и искаженных водородных связей. Несмотря на заметные различия в длинах и углах водородных связей в анализируемых структурах, все связи N-H...O, согласно геометрическому критерию, можно отнести к водородным связям средней силы.

Анализ QTAIM показал, что критические точки (т.е. точки, в которых градиент электронной плотности равен нулю), свидетельствующие о наличии межатомного взаимодействия и соответствующие им связевые пути, локализуются в области всех рассмотренных взаимодействий N...O и характеризуются параметрами $\rho(r) \sim 10^{-2}$ и $\nabla^2\rho(r) > 0$, что типично для водородных связей. По мере увеличения расстояния N...O величины $\rho(r)$ и $\nabla^2\rho(r)$ убывают, что, в свою очередь, приводит к ослаблению водородной связи (рис. 2).

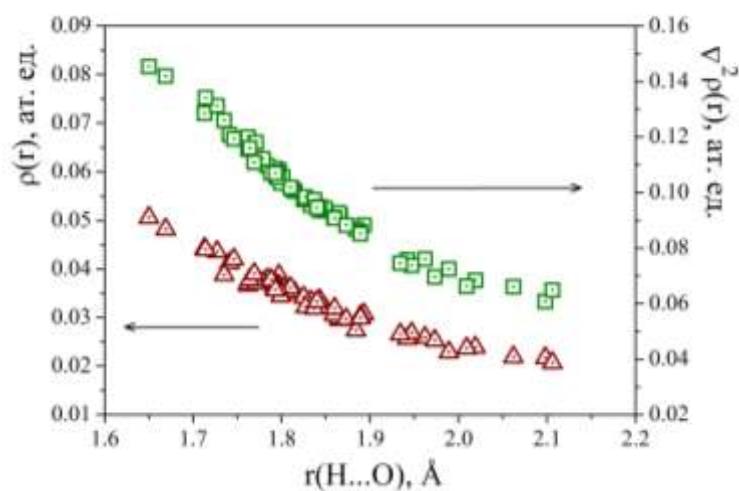


Рис. 2. Взаимосвязь между геометрическими и топологическими параметрами водородных связей N-H...O в кластерах EA/SA с различным числом ионных пар.

Величины энергии водородных связей в кластерах лежат в интервале от -52.79 to -20.25 кДж/моль, что также позволяет охарактеризовать их как связи средней силы в соответствии с энергетическим критерием образования водородной связи.

Объединение ионных пар в кластере приводит к существенному выигрышу в энергии ион-ионного взаимодействия, величина которой увеличивается с размером кластера. Помимо доминирующих электростатических взаимодействий, при образовании кластера важную роль играют не только водородные связи, но также дисперсионные силы между этильными группами в катионах. Если приведенные структуры на рис. 1 рассчитываются без GD3 коррективки, используя функционал B3LYP, то величина энергии взаимодействия

становится выше (менее отрицательной) из-за отсутствия дисперсии. Дисперсионные взаимодействия в кластере усиливаются с увеличением его размера. На рис. 3 показано изменение энергетических характеристик в пересчете на одну ионную пару с изменением размера кластера. Надо сказать, что оба метода расчета с учетом и без учета дисперсионной поправки показывают явное увеличение энергии ион-ионного взаимодействия с увеличением размера кластера. Данная зависимость стремится к некоторому порогу насыщения и, вероятно, что величины энергии для кластеров с $n > 6$ будут сопоставимы между собой.

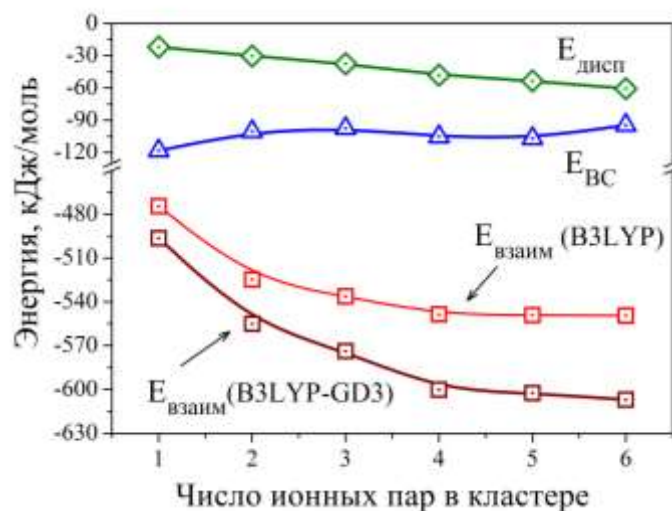


Рис. 3. Изменение энергии ион-ионного взаимодействия, водородной связи и дисперсионных взаимодействий (в пересчете на одну ионную пару) в структурах EA/SA от размера кластера.

Проведено сравнение некоторых структурных и физико-химических свойств изучаемой в данной работе жидкости EA/SA с хорошо исследованной протонной ионной жидкостью нитрат этиламмония (EA/N). На наш взгляд, именно усиление взаимодействия между ионами в жидкости при переходе от EA/N к EA/SA приводит к увеличению температуры плавления, вязкости и сопровождается снижением электропроводности (табл. 1).

Таблица 1.

Температура плавления ($T_{\text{пл}}$), вязкость (η) и электропроводность (κ) рассматриваемых протонных ионных жидкостей

	$T_{\text{пл}}$ (°C)	η (сПз, при 25 °C)	κ (мСм·см ⁻¹ , при 25 °C)
EA/SA	31.9 [1]	427 [1]	4.4 [3]
EA/N	13 [1]	36.5 [2]	27 [4]

Работа выполнена при поддержке РФФ проект № 22-23-01155.

1. Belieres J.-P., Angell C.A. Protic ionic liquids: preparation, characterization, and proton free energy level representation // *J. Phys. Chem. B*. 2007. 111. P. 4926–4937.

2. Canongia Lopes J.N., Esperanca J.M.S.S., Mao de Ferro A., Pereiro A.B., Plechkova N.V., Rebelo L.P.N., Seddon K.R., Vazquez-Fernandez I. Protic ammonium nitrate ionic liquids and their mixtures: insights into their thermophysical behavior // *J. Phys. Chem. B*. 2016. 120. P. 2397–2406.

3. Greaves T.L., Weerawardena A., Krodziewska I., Drummond C.J. Protic ionic liquids: physicochemical properties and behavior as amphiphile self-assembly solvents // *J. Phys. Chem. B*. 2008. 112. P. 896–905.

4. Henderson W.A., Fylstra P., De Long H.C., Trulove P.C., Parsons S. Crystal structure of the ionic liquid EtNH₃NO₃ – Insights into the thermal phase behavior of protic ionic liquids // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012. 14. 16041–16046.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОДОРОДОСВЯЗАННЫХ КОМПЛЕКСОВ 3,4,5-ТРИМЕТОКСИКОРИЧНОЙ КИСЛОТЫ С АНИЗОТРОПНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ ПИРИДИНА

Яковлева А.И., Федоров М.С.

Ивановский государственный университет

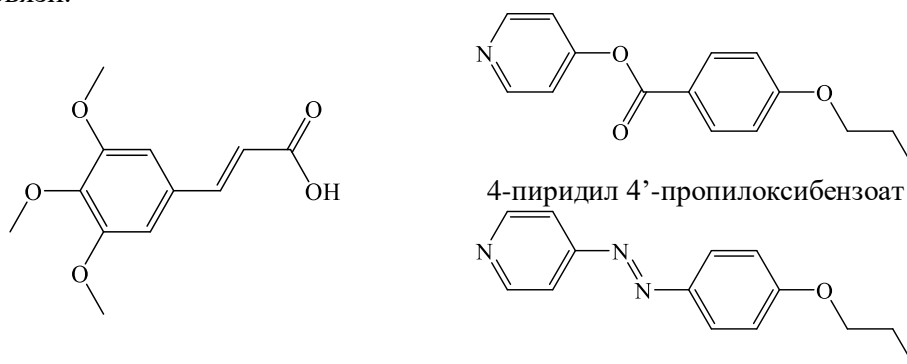
Получение материалов с новыми физико-химическими свойствами путем формирования межмолекулярных водородных связей и других видов межмолекулярных взаимодействий является простой, но вместе с тем крайне эффективной стратегией супрамолекулярной химии. Супрамолекулярные жидкие кристаллы привлекают значительное внимание многих исследователей, о чем свидетельствует возросший в последние годы объем научных публикаций, посвященных этой теме [1-2]. Многие супрамолекулярные жидкие кристаллы могут быть легко получены из раствора или расплава, а также механохимическим способом без затратного по времени или дорогостоящего химического синтеза. При этом зачастую свойства вновь полученных супрамолекулярных жидких кристаллов значительно отличаются от свойств их предшественников (индивидуальных соединений).

Ароматические карбоновые кислоты нашли широкое применение в качестве индивидуальных жидкокристаллических (ЖК) материалов, а также в качестве компонентов супрамолекулярных ЖК, межмолекулярное взаимодействие в которых осуществляется за счет водородных связей. Следует отметить, что исследуемая карбоновая кислота является моделью поликатенарных мезогенов, и формирование Н-комплексов на ее основе позволит получить новые жидкокристаллические материалы с новыми свойствами.

В данной работе с помощью методов квантовой химии выполнено моделирование и анализ характеристик Н-комплекса, образованного молекулой 3,4,5-триметоксикоричной кислоты и анизотропных производных пиридина, а также анализ межмолекулярных водородных связей в образованных комплексах.

Были выполнены квантово-химические расчёты уровня DFT (B3LYP/cc-pVTZ, B97D/6-311++G**) в программе Gaussian09; визуализация результатов расчётов проведена в программе ChemCraft.

Исследуемые в данной работе объекты представлены на рисунке 1. Нами были смоделированы водородосвязанные комплексы, в которых 3,4,5-триметоксикоричная кислота выступает в качестве донора водородной связи, а молекулы 4-пиридил 4'-пропилоксибензоата и 4-((4'-пропилоксифенил)дiazенил)пиридин а – в качестве акцептора водородной связи.



3,4,5-триметоксикоричная кислота 4-((4'-пропилоксифенил)дiazенил)пиридин

Рис. 1. Структурные формулы исследуемых соединений

Молекула 3,4,5-триметоксикоричной кислоты в данной работе является немезогенным компонентом жидкокристаллической супрамолекулярной системы с водородной связью. Методы квантовой химии позволяют прогнозировать возможность образования

водородосвязанных комплексов, сравнивать различные результаты самосборки молекул, рассчитывая энергетические их характеристики. Первым этапом выполнения подобных исследований является получение данных о геометрическом строении и конформационных свойствах индивидуальных соединений.

Исследуемая молекула 3,4,5-триметоксикоричная кислота имеет 10 нежестких торсионных координат; возможно вращение:

- группы О–Н вокруг связи С–О;
- группы СООН вокруг связи С–С;
- фрагмента СНСООН вокруг связи С=С;
- фрагмента СН=СНСООН вокруг связи С–С;
- 3-х оксиметильных заместителей вокруг связей С–О и метильных групп заместителей вокруг связей О–С.

Анализируя все нежесткие торсионные координаты, было определено, что молекула обладает конформационным многообразием и может существовать в виде 24 различных конформеров. Все они отличаются друг от друга взаимным расположением заместителей, при этом большая часть из них является высоко энергетическими и практически не реализуются в реальных условиях. На рисунке 2 приведен наиболее энергетически выгодный конформер молекулы 3,4,5-триметоксикоричной кислоты.

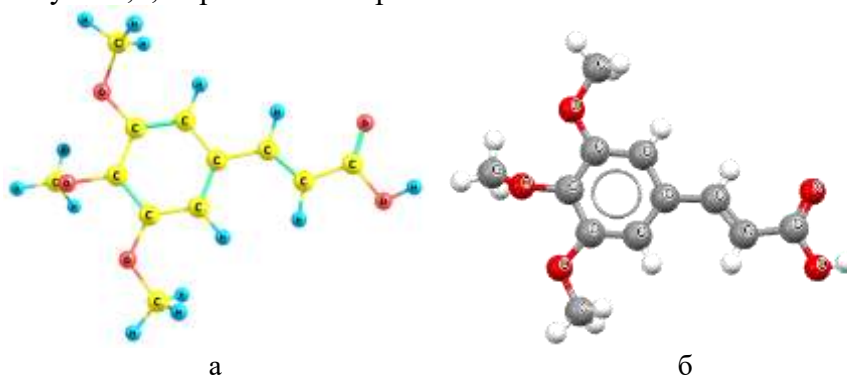


Рис. 2. Геометрическое строение наиболее энергетически выгодного конформера свободной молекулы 3,4,5-триметоксикоричной кислоты (а) и структура, стабилизированная в кристалле (б) [3]

Наиболее выгодный конформер молекулы характеризуется таким расположением заместителей ОСН₃, при котором метильные группы находятся на максимально далеком расстоянии друг от друга. Отметим, что в кристалле стабилизирована структура аналогичная конформеру свободной молекулы.

Далее было выполнено моделирование циклического димера 3,4,5-триметоксикоричной кислоты и ее водородосвязанных комплексов с 4-пиридил-4'-пропилоксибензоатом и 4-((4'-пропилоксифенил)дiazенил)пиридином. Указанные Н-комплексы являются моделью потенциально мезогенных Н-комплексов, образующихся в системе «мезоген-немезоген» в гомологических рядах как 3,4,5-триалкилоксикоричных кислот, так и производных пиридина.

Для моделирования как циклических димеров, так и Н-комплексов 3,4,5-триметоксикоричной кислоты была использована структура наиболее энергетически выгодного конформера.

Была выполнена геометрическая оптимизация и расчет частот колебаний циклического димера молекулы, а также был выполнен NBO анализ распределения электронной плотности в полученных структурах, рассчитаны энергии димеризации и межмолекулярного взаимодействия. На рисунке 3 представлено геометрическое строение циклического димера 3,4,5-триметоксикоричной кислоты.



Рис. 3. Геометрическое строение циклического димера 3,4,5-триметоксикоричной кислоты

Энергетические параметры димеризации, а также геометрические характеристики водородных связей представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Рассчитанные энергии комплексообразования ($\Delta E_{\text{комп.}}$), энергии межмолекулярного взаимодействия ($\Delta E_{\text{ммв}}$), геометрические характеристики водородных связей и сдвиг валентной частоты колебания O–H при образовании комплексов (Ac – акцептор водородной связи, атом кислорода или азота)

Комплекс	$-\Delta E_{\text{комп.}}$ ккал/моль	$-\Delta E_{\text{ммв}}$ ккал/моль	$r(\text{H}\cdots\text{Ac})$, Å	$r(\text{O-H})$, Å	$\angle \text{O-H}\cdots\text{Ac}$, °	$\Delta\nu_{\text{O-H}}$, cm^{-1}
Димер	17.08	20.92	1.641	1.003	178.5	633.6 736.1
Н-комплекс I	11.30	12.31	1.752	1.003	178.3	710.0
Н-комплекс II	10.76	12.20	1.752	1.003	178.8	715.3

Как видно из таблицы, энергия димеризации для 3,4,5-триметоксикоричной кислоты составляет 17.08 ккал/моль, что сопоставимо с энергией димеризации для 4-алкилоксибензойных кислот и 4-алкилкоричных кислот.

Для димера были определены геометрическая анизотропия (l/d), дипольный момент и элементы тензора поляризуемости, которые представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Геометрические и электронные характеристики циклического димера и Н-комплекса

	Димер	Н-комплекс I	Н-комплекс II
α_{xx}	600.3	625.7	749.1
α_{yy}	364.6	353.1	358.0
α_{zz}	179.7	208.1	188.1
μ, D	2.2	7.2	7.7
Длина, l , Å	23.3	27.6	27.8
Ширина, d , Å	8.7	8.6	8.7
l/d	2.7	3.2	3.2

Все приведенные величины являются характерными для циклических димеров большинства ароматических карбоновых кислот.

Далее были смоделированы водородосвязанные комплексы 3,4,5-триметоксикоричной кислоты с 4-пиридил-4'-пропилоксибензоатом и 4-((4'-пропилоксифенил)дiazенил)пиридином, для которой также были рассчитаны геометрические и энергетические характеристики.

Так же был выполнен NBO анализ распределения электронной плотности в циклическом димере и Н-комплексах, в результате чего были выделены основные донорно-акцепторные взаимодействия и натуральные орбитали, приводящие к образованию водородных связей. Результаты анализа представлены в таблице 3.

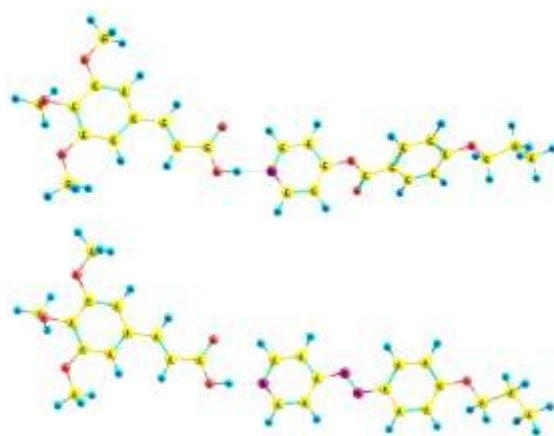


Рис. 4. Геометрическое строение Н-комплексов 3,4,5-триметоксикоричной кислоты с 4-пиридил-4'-пропилоксибензоатом (**Н-комплекс I**), 3,4,5-триметоксикоричной кислоты с 4-((4'-пропилоксифенил)дiazенил)пиридином (**Н-комплекс II**)

Таблица 3.

Энергии донорно-акцепторных взаимодействий в димерах 3,4,5-триметоксикоричной кислоты и ее Н-комплексов (в ккал/моль)

Взаимодействующие орбитали	Энергия донорно-акцепторного взаимодействия $E^{(2)}$	
	димер	
LP1(O)+ $\sigma^*(O-H)$	8.28	
LP2(O)+ $\sigma^*(O-H)$	23.91	
$\Sigma E^{(2)}$ на одну ВС	32.2	
	Н-комплекс I	Н-комплекс II
LP1(N)+ $\sigma^*(O-H)$	25.96	26.05
$\sigma(C-N)+ \sigma^*(O-H)$	0.22	0.17
$\sigma(C-N)+ \sigma^*(O-H)$	0.23	0.24
$\Sigma E^{(2)}$ на одну ВС	26.41	26.46

Из таблицы 3 видно, что основной вклад в образование водородной связи как в Н-комплексе, так и в димере вносит донорно-акцепторное взаимодействие неподеленные пары акцепторов водородной связи (О и N) с σ^* NBO связи ОН. Кроме того, сравнение полученных энергий с аналогичными для 4-пропилоксикоричной кислоты (3-АОКК) позволяет сделать вывод, что водородные связи, образующиеся в димере и комплексе 345-ТМОКК, менее прочные.

Из таблиц 1, 2 и 3 видно, что формирование Н-комплексов является значительно более энергетически выгодным процессом по сравнению с димеризацией кислоты. Таким образом, можно ожидать, что в процессе самоорганизации в системах «кислота : производное пиридина» состава 1:1 из димеров кислоты и молекул производных пиридина будут формироваться Н-комплексы.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-00231)

1. Kato T., Gupta M., Yamaguchi D., Gan K. P., Nakayama M. Supramolecular Association and Nanostructure Formation of Liquid Crystals and Polymers for New Functional Materials // Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2021. V. 94(1). P. 357–376.

2. Kato T., Uchida J., Ichikawa T., Sakamoto T. Functional Liquid Crystals towards the Next Generation of Materials // Angewandte Chemie International Edition, 2018. V. 57(16). P. 4355–4371.

3. Zhang, Y., Hu, K., Chen, J., Zhang, L., Xu, W., Jin, S., Wang, D. Eleven adducts from 4-methylbenzo[d]thiazol-2-amine and Carboxylic Acids via Classical H-bonds and Noncovalent Associations // Journal of Molecular Structure. 2021. V. 1229. P. 129819.

ВЛИЯНИЕ ДИАМЕТРА НАНОТРУБОК НА ЭНЕРГИЮ АДсорБЦИИ ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА С АКРИЛОНИТРИЛОМ

Якупов И.Ш., Фахретдинов Д.Ш., Охиров Ш.М., Латыпова Э.Р., Вакулин И.В., Талипов Р.Ф.

Башкирский Государственный Университет, Уфа, Россия

Квантово-химическими расчетами было рассмотрено влияние диаметра пор нанотрубок на энергию адсорбции переходного состояния взаимодействия циклопентадиена с акрилонитрилом, а также на стереоселективность вышеуказанного процесса. Было найдено, что энергия адсорбции E_{ad} переходного состояния взаимодействия циклопентадиена с акрилонитрилом наименьшая при значении диаметра d нанотрубки 10,18 нм как для эндо-изомера (рис.1), так и для экзо-изомера (рис.2). Энергии адсорбции при этом равны -40,36 ккал/моль и -39,92 ккал/моль соответственно, что свидетельствует об отсутствии эндо-экзо селективности при использовании нанотрубок в реакции взаимодействия циклопентадиена с акрилонитрилом.

Квантово-химические расчеты были проведены методом B3LYP по программе «FireFly».

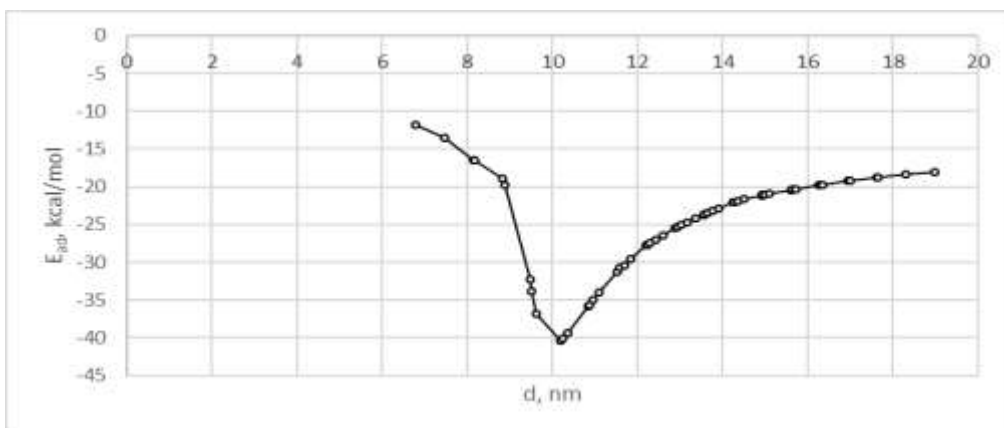


Рис.1. Зависимость энергии адсорбции E_{ad} переходного состояния взаимодействия циклопентадиена с акрилонитрилом в направлении эндо-5-норборнен-2-карбонитрила от диаметра нанотрубок d .

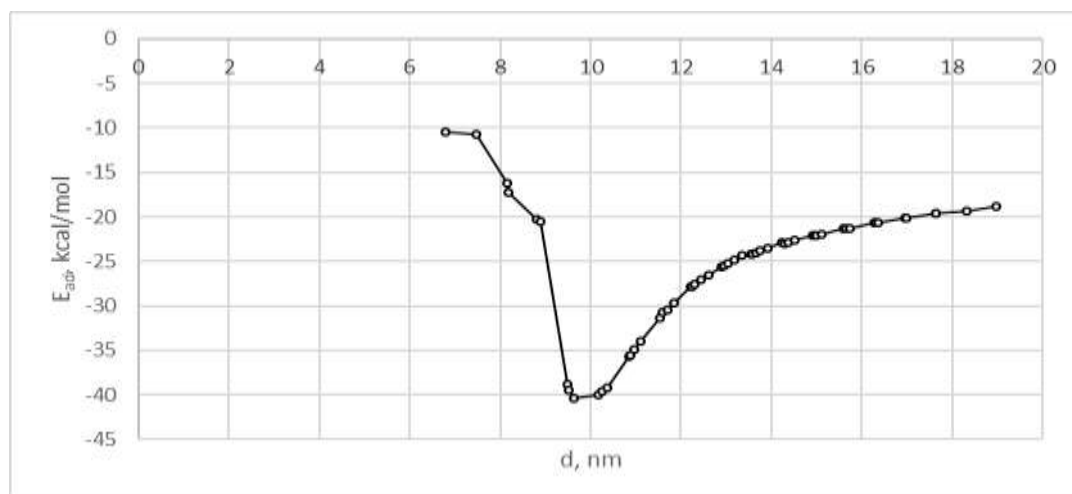


Рис.2. Зависимость энергии адсорбции E_{ad} переходного состояния взаимодействия циклопентадиена с акрилонитрилом в направлении экзо-5-норборнен-2-карбонитрила от диаметра нанотрубок d .

Содержание

Абдуллин Я.Р., Абрамов И.А., Гизатов Р.Р. МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБЛАКОВ ЦИС- И ТРАНС-ИЗОМЕРОВ БИС-ВАЛИНАТА МЕДИ(II)	6
Абрамов И.А., Абдуллин Я.Р., Гизатов Р.Р. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ОРБИТАЛЕЙ НОМО-LUMO ДЛЯ БИДЕНТАНТНЫХ АМИНОКИСЛОТНЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА (II)	7
Абрамов И.А., Абдуллин Я.Р., Гизатов Р.Р. КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНЕРГИИ НОМО-LUMO ДЛЯ ЦИС- И ТРАНС-ИЗОМЕРОВ КОМПЛЕКСА [Co(S-Val)₂(H₂O)₂]	8
Абсалямов Д.З., Витковская Н.М КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ N-ФЕНИЛ-3-ВИНИЛ-4-ЭТИЛПИРРОЛА ИЗ АНИЛИНА И АЦЕТИЛЕНА В СУПЕРОСНОВНОЙ СРЕДЕ KOBu⁺/DMSO	9
Акимов Г.А., Степин С.С., Батаев В.А., Годунов И.А. ОСОБЕННОСТИ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ В МОЛЕКУЛАХ С ЦИКЛОПРОПАНОВЫМ КОЛЬЦОМ	13
Аликулова И.М., Волкова Т.Г., Таланова И.О. ОСОБЕННОСТИ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ O...H-O В ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ АМИНОКИСЛОТАХ	14
Бабков Л.М., Москвитин М.Д., Давыдова Н.А., Баран Я. ПОСТРОЕНИЕ СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКОЙ АНГАРМОНИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ИК СПЕКТРА 2-БЕНЗИЛФЕНОЛА	17
Бандурист П.С., Пичугина Д.А КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АКТИВАЦИИ МЕТАНАНА ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ КЛАСТЕРАХ МЕДИ, ДОПИРОВАННЫХ НИКЕЛЕМ	21
Барташевич Е.В. СИСТЕМАТИЗАЦИЯ НЕКОВАЛЕНТНЫХ СВЯЗЕЙ ПО ДОНОРАМ ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫХ САЙТОВ	23
Батаев В.А. ОШИБКИ ПРОСТЫХ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ МОДЕЛЕЙ В ОПИСАНИИ МНОГОМОДОВОГО ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ В МОЛЕКУЛАХ С ПЛОСКИМИ ЦИКЛАМИ	26
Башков Н.Е., Лобанова Л.В. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ОРИЕНТАЦИИ РЕАКЦИИ S_EAr ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДО[1,2-А]БЕНЗИМИДАЗОЛА	28
Благов М.А., Спицына Н.Г., Крапивин В.Б., Симонов С.В. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ СТРУКТУРЫ НЕЙТРАЛЬНОГО БИЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА FE(III)	29
Бойченко И. В., Писарев С. А., Палюлин В. А. КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ 3,7-(ОКСА/ТИА)-ДИГЕТЕРОАНАЛОГОВ БИЦИКЛО[3.3.1]НОНАНА	31
Бородина О.С., Овчинникова И.Г., Федорова О.В., Барташевич Е.В. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ПОДАНДОВ В ПРЕДРЕАКЦИОННЫХ КОМПЛЕКСАХ НА СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОСТЬ РЕАКЦИИ БИДЖИНЕЛЛИ	35
Боченкова А.В. КВАНТОВАЯ ХИМИЯ ХРОМОФОРНЫХ ГРУПП ФОТОРЕЦЕПТОРНЫХ БЕЛКОВ	37

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	38
Викторчук Н.А., Белова Н.В., Слизнев В.В. КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ МОЛЕКУЛЯРНОГО КОМПЛЕКСА 4- МЕТИЛПИРИДИН-N-ОКСИДА С ТРИФТОРИДОМ БОРА	42
Вирзум Л.В., Крылов Е.Н. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СУЛЬФАНИЛИДОВ И КАРБОАНГИДРАЗЫ E. Coli	46
Власова Ю. С., Полынский М. В., Бондаренко А.А., Анаников В.П. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МОНО- И ОЛИГОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИОНОВ ПАЛЛАДИЯ И МЕДИ В МАСС-СПЕКТРАХ РАСТВОРОВ	50
Вьялкин Д.А., Жабанов Ю.А., Казарян К.Ю., Тихомирова Т.В МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И КОНФОРМАЦИОННЫЙ СОСТАВ ЗАМЕЩЕННЫХ КОМПЛЕКСОВ ФТАЛОЦИАНИНА С АЛЮМИНИЕМ И ЦИНКОВ	51
Двойникова А.В., Кочетова Л.Б., Кустова Т.П. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ БЕНЗГИДРАЗИДА С 4- МЕТИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОНИЛХЛОРИДОМ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ	55
Донец А.В. ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ ГИДРАТАЦИИ АНИОНОВ Cl^- В КРОВИ ЧЕЛОВЕКА	57
Дунаев А.М., Говоров Д.Н., Моталов В.Б. ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ КАТИОНОВ АЛКИМИДАЗОЛИЯ	58
Егиазарян К.Т., Шамсиев Р.С., Флид В.Р. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕГИО- И СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОСТИ РЕАКЦИИ АЛЛИЛИРОВАНИЯ НОРБОРНАДИЕНА, В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ	60
Ерошин А.В., Отлёттов А.А., Коптяев А.И., Жабанов Ю.А. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СОСТАВ ПАРА ТЕТРАБЕНЗОПОРФИРИНА И ЕГО КОМПЛЕКСА С ЦИНКОМ	62
Жабанов Ю.А., Гиричева Н.И. УЛУЧШЕНИЕ ПОДХОДОВ К АВТОМАТИЧЕСКОЙ ГЕНЕРАЦИИ НАБОРОВ ЕСТЕСТВЕННЫХ КООРДИНАТ, НЕОБХОДИМЫХ ДЛЯ РЕШЕНИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЗАДАЧИ	66
Жарникова Н.В., Акопова О.Б., Бумбина Н.В., Смирнова А.И., Усольцева Н.В. ПРИМЕНИМОСТЬ МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ДЛЯ ПРОГНОЗА МЕЗОМОРФИЗМА УЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ТРИСТРИАЗОЛОТРИАЗИНОВ	68
Жулидин П.А., Филин П.Д., Пластун И.Л. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ БЕЛКОВОЙ СТРУКТУРЫ ЦИТОКИНА TNF С ПОМОЩЬЮ МЕТОДОВ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ	72
Заборщикова П.Е., Кочетова Л.Б., Кустова Т.П. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ БЕНЗОЛСУЛЬФОГИДРАЗИДА С 3- НИТРОБЕНЗОЛСУЛЬФОНИЛХЛОРИДОМ В РАСТВОРИТЕЛЯХ, СОДЕРЖАЩИХ ВОДУ	74

Засимов П.В., Тюрин Д.А., Рязанцев С.В., Фельдман В.И. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КАТИОН-РАДИКАЛА $H_2C_3O^{+}$	77
Зубарев А.А., Орел В.Б. МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ 1-АЗАДИЕНОВ ИЗ N- ФЕНИЛБЕНЗАЛЬДИМИНА И ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА В СРЕДЕ KO^tBu/DMSO, КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ	78
Исляйкин М.К. ПОРФИРИНОИДЫ. СТРОЕНИЕ И АРОМАТИЧНОСТЬ	81
Калашян А.Р., Орлов В.Ю. ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЗОМЕТИЛИЛИДОВ С СИСТЕМОЙ π-СВЯЗЕЙ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК	82
Козинская Л., Мирхамитова Д. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ВИНИЛИРОВАНИЯ 4',4''- ДИНИТРОЗОДИБЕНЗО-18-КРАУН-6 ПО РЕАКЦИИ ГРИНЬЯРА- БАРТОЛИ	85
Козленко А.С., Коваль В.В., Пугачев А.Д., Ожогин И.В., Макарова Н.И., Лукьянов Б.С. ОСОБЕННОСТИ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПОЛОЖЕНИЯ СОПРЯЖЕННОГО КАТИОННОГО ФРАГМЕНТА В МОЛЕКУЛАХ СПИРОПИРАНОВ	88
Козлов С.В., Пазюк Е.А. ВОЗБУЖДЁННЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ РАДИКАЛА ОН: НЕАДИАБАТИЧЕСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ	91
Крапивин В.Б., Лужков В.Б., Санина Н.А. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ РЕАКЦИЙ РАСПАДА ТИОФОРМАЛЬДЕГИДНОГО ДИНИТРОЗИЛЬНОГО КОМПЛЕКСА ЖЕЛЕЗА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ	92
Krylov E. N., Virzum L. V. QUANTUM CHEMICAL DESCRIPTORS OF THE INHIBITION PROCESS OF α-CARBONIC ANHYDRASE BY SULFONAMIDES	92
Курочкин И.Ю., Ольшевская В.А., Зайцев А.В., Гиричев Г.В. ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ 5,10,15,20- ТЕТРА(ФЕНИЛ/ПЕРФТОРФЕНИЛ)-ПОРФИРИНАТОВ ПЛАТИНЫ(II)	98
Курочкин И.Ю., Гиричев Г.В. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ 1,2-ДИОКСОФЕНИЛЭТАНА	101
Лапыкина Е.А., Гиричева Н.И., Сахарова Е.А., Смирнова А.И., Усольцева Н.В. КОНФОРМЕРЫ 3,4-ДИБУТОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ КАК ТЕРМИНАЛЬНЫЕ ФРАГМЕНТЫ ПОЛИКАТЕНАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	104
Лапыкина Е.А., Мурадалиева И.Р., Федоров М.С. ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ВОДОРОДСВЯЗАННЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ 4,4'- ТРАНС - СТИЛЬБЕНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ	108
Ляникова Е.В., Холмуродов Х.Т., Моржухина С.В., Тестов Д.С., Моржухин А.М. МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ РАСПЛАВА КРИСТАЛЛОГИДРАТА НИТРАТА МАГНИЯ С НАНОУГЛЕРОДНЫМИ ДОБАВКАМИ	112
Магдалинова Н.А., Шарова К.А., Ключев М.В. МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ФТАЛОЦИАНИНОВ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА ПО ДАННЫМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ	113

Межова Е.В., Григоричева Э.К., Скитневская А.Д., Трофимов А.Б. ИЗУЧЕНИЕ ВИБРОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КАТИОН-РАДИКАЛЕ 1,1-ДИХЛОРЕТИЛЕНА	117
Морозов И.В., Орлова Т.Н. ОЦЕНКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ 6-ФТОРХИНОЛОНОВ С БИОЛОГИЧЕСКИМИ МИШЕНЯМИ	118
Мощенков А.Д., Отлёттов А.А., Кавалло Л., Миненков Ю.В. РАЗРАБОТКА БАЗЫ ДАННЫХ КОНФОРМАЦИЙ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ОТКРЫТЫМИ ОБОЛОЧКАМИ	121
Мухина В.А., Ерошин А.В., Шлыков С.А. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ 1-ХЛОРСИЛАТРАНА	123
Наваркин И.С., Васильев О.А., Смирнов А.Н., Соломоник В.Г. СИЛЬНЫЕ ЭФФЕКТЫ И ПСЕВДОЭФФЕКТЫ ЯНА-ТЕЛЛЕРА В НИЗШИХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЯХ МОЛЕКУЛЫ ТЕТРАФТОРИДА ТАНТАЛА	126
Наумов А.А., Пластун И.Л. АНАЛИЗ МЕХАНИЗМОВ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АМИНОКИСЛОТ ИЗ СОСТАВА БЕЛКОВЫХ СТРУКТУР TNF И ИММУНОГЛОБУЛИНА В ХОДЕ МЕЧЕНИЯ КРАСИТЕЛЕМ ЦИАНИНОМ 7	131
Никитенко Н.Г., Шестаков А.Ф. АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА, ОБРАЗОВАННЫЕ ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ H₂O₂ В ПРИСУТСТВИИ НАНОКЛАСТЕРОВ ЗОЛОТА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ГЛУТАТИОНОМ	135
Одинцова Е.Г., Кириллова А.М., Болвинова Д.А., Богдан К.В., Петренко В.Е., Богдан Т.В. РАДИКАЛЫ И ДИМЕРЫ КОНИФЕРИЛОВОГО СПИРТА: РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ СВЯЗЫВАНИЯ И ПОСТРОЕНИЕ КАРТ МОЛЕКУЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА МЕТОДОМ DFT	138
Орлов В.Ю. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ НОВЫХ МЕДИЦИНСКИХ МАТЕРИАЛОВ	142
Отлёттов А.А., Мощенков А.Д., Кавалло Л., Миненков Ю.В. КОНФОРМАЦИОННЫЕ ЭНЕРГИИ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ОТКРЫТЫМИ ОБОЛОЧКАМИ ИЗ СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ КВАНТОВОЙ ХИМИИ	146
Павловский В.В., Порсев В. В., Эварестов Р. А., Туник С.П. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ТРИПЛЕТ-ТРИПЛЕТНОГО ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ В ДИАДЕ ИРИДИЕВОГО КОМПЛЕКСА С РОДАМИНОМ В	147
Пелипко В.В., Кондрашов Е.В., Байчурин Р. И., Макаренко С.В. ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТИЛ-3-БРОМ-3-НИТРОАКРИЛАТА С 3-МЕТИЛ-1-ФЕНИЛ-5-ПИРАЗОЛОНОМ	149
Бабков Л.М., Ивлиева (Перетокина) И.В., Мещерякова А.А., Сорокин В.В. УСТАНОВЛЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНО-СТРУКТУРНЫХ ПРИЗНАКОВ КОМПОНЕНТ СМЕСИ ХРОМЕНОПИРИДИНКАРБОНИТРИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ ТФП	152
Петров В.М., Нухова Э.Т. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КОНФОРМЕРОВ МОЛЕКУЛЫ ТРИФТОРМЕТИЛАМИДА	155

2-ОКСО-1,2-ДИГИДРО-БЕНЗО[СD]ИНДОЛ-6-СУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ	
Пластун И.Л., Захаров А.А. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ПОЛИМОРФИЗМА ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДАМИ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ	157
Романовская Ю.А., Пичугина Д.А. КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА НА ОКСИДЕ ВАНАДИЯ	160
Рыжов И.В., Ерошин А.В., Финогенов Д.Н., Жабанов Ю.А. СТРОЕНИЕ, СИНТЕЗ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСА ОКТАХЛОРИЗАМЕЩЕННОГО ПИРАЗИНОПОРФИРАЗИНА С ГАЛЛИЕМ	161
Самульцев Д.О., Семенов В.А., Кривдин Л.Б. ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ РЕЛЯТИВИСТСКИЕ РАСЧЕТЫ КОНСТАНТ ЭКРАНИРОВАНИЯ И ХИМИЧЕСКИХ СДВИГОВ ЯМР ПЕНТААММИНОАКВАКОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА, РОДИЯ И ИРИДИЯ	165
Семенов В.А., Кривдин Л.Б. ПОИСК ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ИНГИБИТОРОВ ЗСЛ ПРОТЕАЗЫ SARS-COV-2 МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОГО ДОКИНГА	167
Смирнов А.В., Диниахметова Д.Р., Колесов С.В. НАЧАЛЬНАЯ СТАДИЯ РАДИКАЛЬНО-КООРДИНАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЛЛИЛХЛОРИДА В ПРИСУТСТВИИ ФЕРРОЦЕНА	168
Наваркин И.С., Смирнов А.Н., Соломоник В.Г. AB INITIO ТЕРМОХИМИЯ МОЛЕКУЛ ТЕТРАФТОРИДОВ ВАНАДИЯ, НИОБИЯ И ТАНТАЛА	170
Старостин Р.О., Фрейдзон А.Я., Громов С.П. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФОТОФИЗИКИ ГОМОЛОГИЧЕСКОЙ СЕРИИ БИС(АРИЛИДЕН)ЦИКЛОАЛКАНОНОВ	175
Стёпин С.С., Батаев В.А., Годунов И.А. СТРОЕНИЕ И КОНФОРМАЦИОННАЯ ДИНАМИКА МОЛЕКУЛЫ ЦИКЛОБУТАНКАРБАЛЬДЕГИДА	177
Твердова Н.В., Гиричева Н.И., Шлыков С.А., Гиричев Г.В. ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НАСЫЩЕННЫХ И ПЕРЕГРЕТЫХ ПАРОВ ТРИС-АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА СКАНДИЯ	178
Твердова Н.В., Гиричева Н.И., Майзлиш В.Е., Галанин Н.Е., Гиричев Г.В. МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И КОНФОРМАЦИОННОЕ РАЗНООБРАЗИЕ 4-(4-ТРИТИЛФЕНОКСИ)ФТАЛОНИТРИЛА	179
Тулибаева Г.З., Хатмуллина К.Г., Ярмоленко О.В., Шестаков А.Ф. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕДОКС-ПРОЦЕССОВ В КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРАХ $MS_2C_2N_2H_2$, ГДЕ М = Cu, Ni	182
Федоров М.С., Филиппов И.А., Гиричева Н.И., Лебедев И.А., Смирнова А.И., Усольцева Н.В. ВОДОРОДОСВЯЗАННЫЕ КОМПЛЕКСЫ ДИСКОТИЧЕСКИХ И КАЛАМИТНЫХ МЕЗОГЕНОВ: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ С УЧЕТОМ ДИСПЕРСИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ	185
Филин П.Д., Жулидин П.А., Пластун И.Л. ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛЫ ФЛАГЕЛЛИНА С ИОНАМИ ЦИНКА	188
Филиппов А.А., Федоров М.С. КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И ЦИС-ТРАНС ИЗОМЕРИЗАЦИЯ	191

МОЛЕКУЛ 4-ФЕНИЛАЗОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ И 4-ФЕНИЛАЗОФЕНОЛА	
Финашкин Д.С., Бабков Л.М. СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ Н-КОМПЛЕКСОВ ДИГИДРОКСИБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ	194
Чегодаев Н.А., Колесникова И.Н., Шишков И.Ф. КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ГИДРАЗИДОВ БЕНЗОЙНОЙ И САЛИЦИЛОВЫХ КИСЛОТ ПО ДАННЫМ КВАНТОВОЙ ХИМИИ	198
Шестаков А.Ф. ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ, ОПТИЧЕСКИХ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ С ПОЛИДЕНТАНТНАМИ ЛИГАНДАМИ	199
Шеховцов Н.А., Бушуев М.Б. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КОМПЛЕКСА ЦИНКА(II) С ЛИГАНДОМ НА ОСНОВЕ 1-ГИДРОКСИ-1<i>H</i>-ИМИДАЗОЛА: ПРЯМОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ ТАУТОМЕРНОЙ ФОРМЫ	201
Шеховцов Н.А., Бушуев М.Б. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭМИССИИ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ 1-ГИДРОКСИ-1<i>H</i>-ИМИДАЗОЛА, ДЕМОСТРИРУЮЩЕГО ФОТОПЕРЕНОС ПРОТОНА	203
Щетинкина М.А., Бородина О.С., Барташевич Е.В., Королёва М.А., Краснов В.П. ПОИСК СТЕРЕОДИФФЕРЕНЦИРУЮЩИХ ФАКТОРОВ АЦИЛИРОВАНИЯ 2-МЕТИЛПИПЕРИДИНА ОРТО-ЗАМЕЩЕННЫХ ПИПЕРИДИНОВ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ	205
Яблоков М.Е., Иванов А.М., Стельмах Н.М., Федорова И.В. КЛАСТЕРНЫЙ АНАЛИЗ ГИДРОСУЛЬФАТ ЭТИЛАММОНИЯ НА ОСНОВЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ	206
Яковлева А.И., Федоров М.С. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОДОРОДОСВЯЗАННЫХ КОМПЛЕКСОВ 3,4,5-ТРИМЕТОКСИКОРИЧНОЙ КИСЛОТЫ С АНИЗОТРОПНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ ПИРИДИНА	209
Якупов И.Ш., Фахретдинов Д.Ш., Охиров Ш.М., Латыпова Э.Р., Вакулин И.В., Талипов Р.Ф. ВЛИЯНИЕ ДИАМЕТРА НАНОТРУБОК НА ЭНЕРГИЮ АДСОРБЦИИ ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА С АКРИЛОНИТРИЛОМ	213

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ:
СТРУКТУРА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ И
НЕОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ**

X Всероссийская молодежная школа-конференция

Иваново, 23-25 марта 2022 г.

СБОРНИК НАУЧНЫХ СТАТЕЙ

Директор издательства *Л. В. Михеева*

Издается в авторской редакции

Подписано в печать 17.03.2022 г.

Уч.-изд. л. 12,5. Заказ № 3.

Издательство «Ивановский государственный университет»

✉ 153025 Иваново, ул. Ермака, 39 ☎ (4932) 93-43-41

E-mail: publisher@ivanovo.ac.ru