

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

сопоставим, что это уравнение для волновых процессов) д. де Бройля. Тогда

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

$\omega \rightarrow$  по де Бройлю в  $\omega^{(x)} = \frac{1}{h} \frac{1}{v}$

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

срелятив. предел  $\approx \frac{m_0^2 v^4(x)}{h^2} = P^2(x)/h^2,$

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 образом, стационарное волновое уравнение частицы (\*колебательный и с Бройля имеет вид:

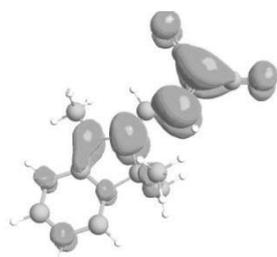
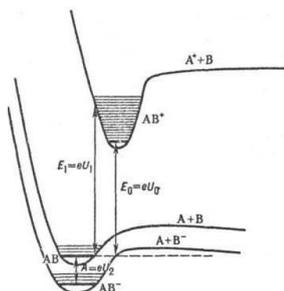
$$\left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{2m_0}{h^2} (E - U(x)) \right) \psi(x) = \varphi.$$

будем на трёхмерке тривиально:

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

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

и есть знаменитое стационарное уравнение Шрёдингера.



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

Посвящается памяти профессора К.С. Краснова



**XII Всероссийская  
 молодежная  
 школа-конференция  
 «КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ  
 РАСЧЕТЫ:  
 СТРУКТУРА И РЕАКЦИОННАЯ  
 СПОСОБНОСТЬ  
 ОРГАНИЧЕСКИХ  
 И НЕОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ»**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет»

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный  
химико-технологический университет»

Российская академия наук

ФГБУН «Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН»

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

**XII Всероссийская молодежная школа-конференция**

*Иваново, 24–26 марта 2026 г.*

**СБОРНИК НАУЧНЫХ СТАТЕЙ**

Иваново

Издательство «Ивановский государственный университет»

2026

ББК 24.21+24.511

К 321

**Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул** : материалы XII Всероссийской молодежной школы-конференции, Иваново, 24–26 марта 2026 г. : сборник научных статей. – Иваново : Иван. гос. ун-т, 2026. – 203 с.  
ISBN 978-5-7807-1522-1

Издание представляет собой сборник научных статей, подготовленных в рамках XII 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*

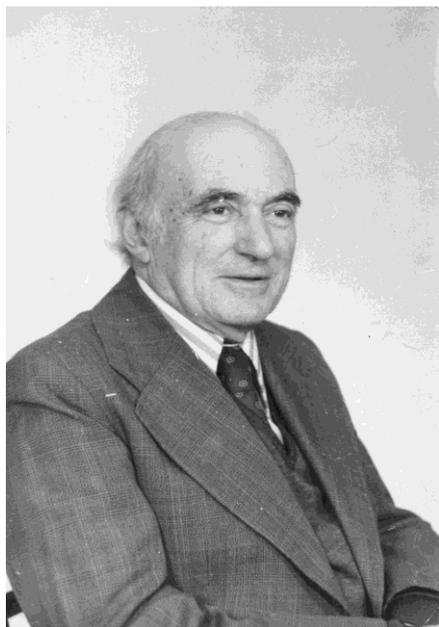
*Ответственные за выпуск:*

доктор химических наук, профессор **М.В. Клюев**  
кандидат химических наук, доцент **Т.Г. Волкова**

ISBN 978-5-7807-1522-1

© ФГБОУ ВО «Ивановский  
государственный университет», 2026

## О Константине Соломоновиче Краснове



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

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

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

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

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

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

издававшегося в нашей стране и переизданного за рубежом на английском и японском языках.

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

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

Работы К.С. Краснова были хорошо известны не только в нашей стране, но и за рубежом. Он интенсивно развивал международные связи созданной им лабораторией молекулярных параметров. Благодаря усилиям Константина Соломоновича представители его школы вели эффективное научное сотрудничество с учеными из Норвегии, Германии, Шотландии, Италии, Исландии, Бельгии, Японии, США, Польши, Австрии.

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

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

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

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

<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>
2024	XI Всероссийская молодежная школа-конференция «Квантово-химические расчеты: строение и реакционная способность органических и неорганических молекул»	<i>ИГХТУ</i>
2026	XII Всероссийская молодежная школа-конференция «Квантово-химические расчеты: строение и реакционная способность органических и неорганических молекул»	<i>ИвГУ</i>

# КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СОЛЬВАТОКОМПЛЕКСОВ БЕТА-АЛАНИЛ-БЕТА-АЛАНИНА С ВОДОЙ И ПРОПАНОЛОМ-2

Алабова Е.С., Кустова Т.П., Федоров М.С., Кочетова Л.Б.

Ивановский государственный университет

Ранее нами была исследована кинетика бензоилирования дипептида  $\beta$ -аланил- $\beta$ -аланина в водно-органических растворителях. Были получены экспериментальные данные, характеризующие влияние состава смешанного растворителя на скорость протекания химической реакции. Анализ результатов эксперимента наглядно продемонстрировал четкую зависимость константы скорости бензоилирования дипептида от доли воды в бинарном растворителе: её величина заметно повышалась в средах с высоким содержанием воды [1]. В качестве одной из причин обнаруженной закономерности мы предполагаем образование активных сольватоккомплексов дипептида с молекулами компонентов бинарного растворителя.

На первом этапе работы было выполнено квантово-химическое моделирование комплексов дипептид-вода и дипептид-изопропанол состава 1:1 (рис. 1). Молекулы растворителей в комплексах мы ориентировали таким образом, чтобы атом водорода аминокислотной группы дипептида выступал в качестве Н-донора водородной связи, а атомы кислорода воды и спирта – в качестве Н-акцепторов. Образование таких сольватоккомплексов, по нашему мнению, должно способствовать разрыхлению связи N–H, которая разрывается в ходе бензоилирования  $\beta$ -аланил- $\beta$ -аланина.

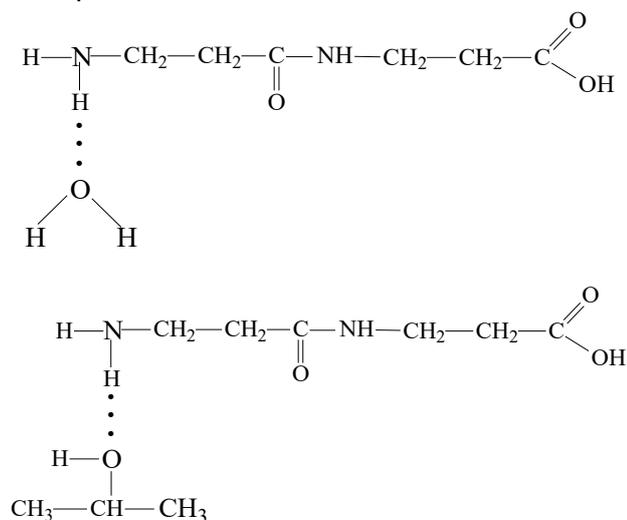


Рис. 1. Структура предполагаемых реакционноспособных сольватоккомплексов дипептида с компонентами растворителя

Расчеты геометрических и энергетических характеристик сольватоккомплексов проводились методом Хартри-Фока (HF) с использованием расширенного базиса 6-311G\* в программе Gaussian [2]. Сначала проводилась оптимизация геометрии индивидуальных молекул, затем моделировались сольватоккомплексы таким образом, чтобы атом водорода аминокислотной группы дипептида был направлен на неподеленную пару электронов атома кислорода в воде (или спирте) и расположен на стартовом расстоянии 2 Å. Частоты колебаний всех изученных сольватоккомплексов по данным квантово-химического расчета оказались действительными (положительными). Это свидетельствует о том, что оптимизированные геометрические структуры данных комплексов находятся в точках минимума на соответствующей поверхности потенциальной энергии, что подтверждает физическую

обоснованность построенных моделей. Структура полученных сольватоккомплексов представлена на рис. 2 и 3.

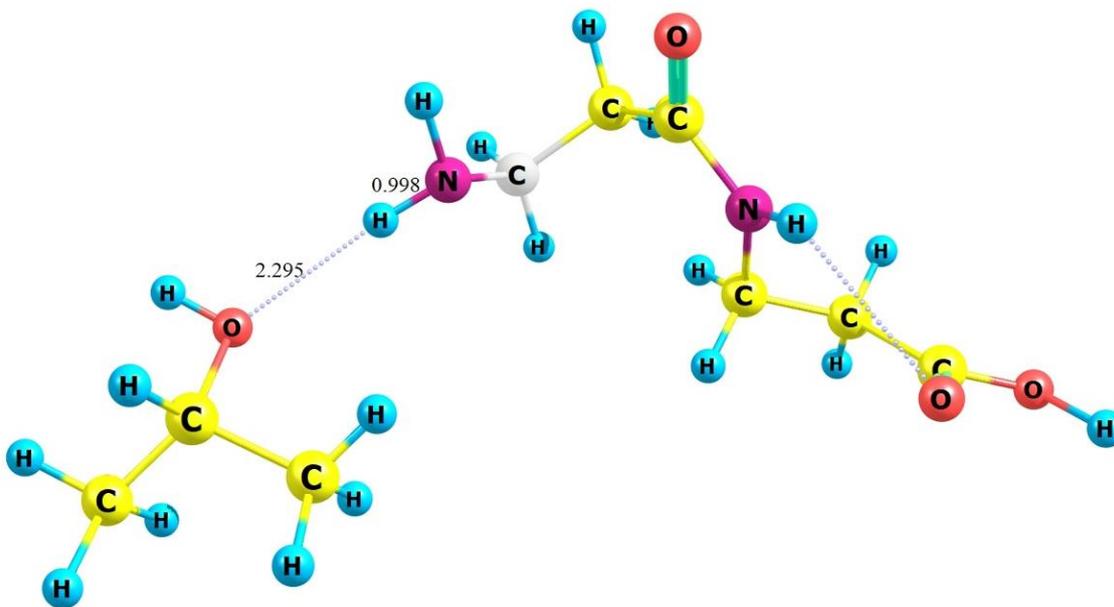


Рис. 2. Геометрическая структура комплекса β-аланил-β-аланина с изопропанолом

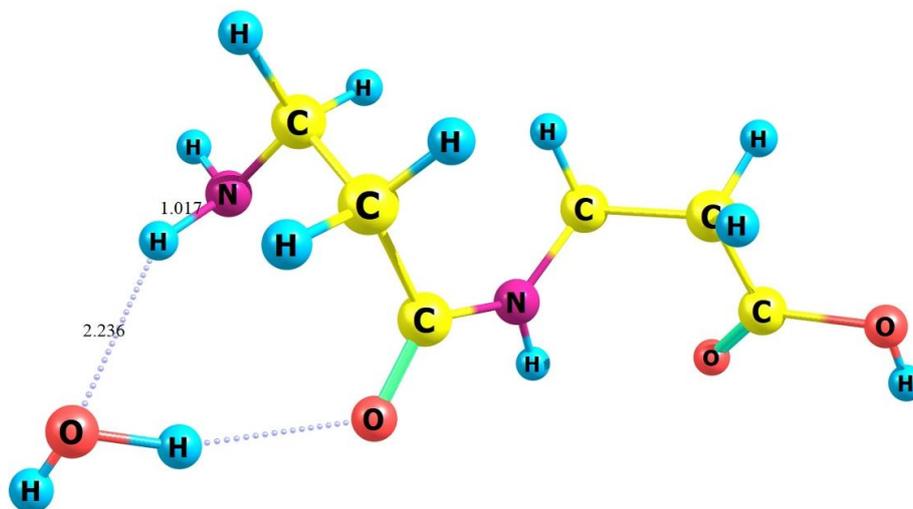


Рис. 3. Геометрическая структура комплекса β-аланил-β-аланина с водой

В табл. представлены результаты расчета геометрических и энергетических характеристик изученных структур.

Результаты расчета характеристик сольватоккомплексов дипептида с молекулами воды и изопропанола

Сольватоккомплекс	$E_{\text{компл.}*}$ , ккал/моль	$r(\text{O} \cdots \text{H}(\text{N}))$ , Å	$r(\text{N}-\text{H})$ , Å
$\beta\text{-Ala}-\beta\text{-Ala} : \text{H}_2\text{O}$	-10.77	2.236	1.017
$\beta\text{-Ala}-\beta\text{-Ala} : i\text{-PrOH}$	-3.47	2.295	0.998

\* $E_{\text{компл.}}$  – энергия комплексообразования

Согласно данным табл. видно значительное различие в величине энергии, которая выделяется при формировании сольватоккомплексов дипептида  $\beta$ -аланил- $\beta$ -аланина с разными компонентами растворителя. Так, абсолютная величина  $E_{\text{компл}}$  для сольватоккомплекса  $\beta$ -Ala- $\beta$ -Ala : H<sub>2</sub>O почти в 3 раза выше аналогичной величины для сольватоккомплекса с изопропанолом. Данный факт позволяет заключить, что образование сольватного окружения дипептида в среде, обогащенной водой, является более выгодным и, следовательно, протекает легче и эффективнее. Об этом свидетельствует и длина водородной связи в гидрате дипептида: она на 0.06 Å короче, чем в аналогичном комплексе с изопропанолом. Судя по представленным в табл. величинам  $\langle \text{O} \cdots \text{H}(\text{N}) \rangle$ , водородные связи в обоих комплексах относятся к Н-связям средней силы.

Результаты выполненного нами компьютерного моделирования изученных структур показали, что, как мы и предполагали, при образовании водородной связи в комплексе  $\beta$ -Ala- $\beta$ -Ala : H<sub>2</sub>O происходит небольшое разрыхление ковалентной связи N–H<sub>в</sub> концевой аминокислотной группы дипептида, длина этой связи увеличивается на 0.006 Å. В связи с этим, есть основания полагать, что гидратация NH<sub>2</sub>-группы будет способствовать усилению её реакционной способности в ацилировании.

Полученные нами данные хорошо согласуются с результатами предыдущих исследований. Так в работе [3] выполнено квантово-химическое моделирование механизма ацилирования  $\beta$ -аланил- $\beta$ -аланина фенилацетатом и показано, что в активированном комплексе реакции с участием молекулярного комплекса  $\beta$ -аланил- $\beta$ -аланина с водой, в котором атом кислорода молекулы воды выступает как Н-акцептор, а атом водорода концевой аминокислотной группы как Н-донор, происходит удлинение связи N–H по сравнению с негидратированной молекулой  $\beta$ -аланил- $\beta$ -аланина на 0.014 Å (расчет был выполнен методом RHF/6-31G(d)). Эффекты среды, обнаруженные в ходе компьютерного моделирования механизма N-ацилирования аминокислот других классов (ароматических и жирно-ароматических аминов, амидов и гидразидов ароматических карбоновых и сульфоновых кислот и др.) и представленные в монографии [4], также указывают на важную роль специфической сольватации аминокислотных групп в этих реакциях.

1. Kustova T.P., Kochetova L.B.  $\beta$ -Alanyl- $\beta$ -alanine N-acylation with nitrophenylbenzoates in water – dioxane solvent // Russian Chemical Bulletin. 2025. Vol. 74. № 10, p. 2980–2987. DOI:10.1007/s11172-025-4779-z
2. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A. Jr, 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, 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. (2003) Gaussian 03, Revision B 04, Gaussian Inc, Pittsburgh, PA
3. Кочетова Л.Б., Кустова Т.П., Бондарь В.В. Квантово-химическое моделирование механизма ацилирования гидрата  $\beta$ -аланил- $\beta$ -аланина фенилацетатом // Бултеровские сообщения. 2025. Т. 82. № 4. С. 133–142.
4. Кочетова Л.Б. Амиды и сульфонамиды: кинетические закономерности синтеза и механизмы реакций: монография / Л.Б. Кочетова, Т.П. Кустова, Л.В. Курицын. Москва; Берлин: Директ-Медиа, 2020. 283 с. ISBN 978-5-4499-1515-3. DOI10.23681/597539

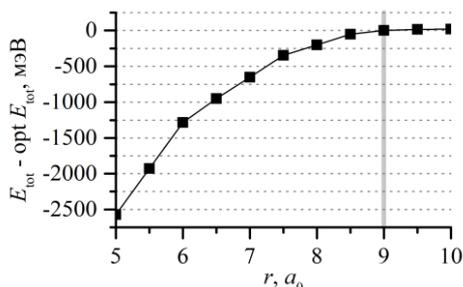
# DFT МОДЕЛИРОВАНИЕ СЛАБОСВЯЗАННЫХ СИСТЕМ В БАЗИСЕ АТОМНОПОДОБНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

Аникина Е.В., Каплун М.В., Бескачко В.П.

Южно-Уральский государственный университет

Ван-дер-Ваальсовы системы представляют интерес для широкого круга практических применений: например, слоистые углеродосодержащие материалы могут стать основой для новых элементов электроники [1], а также для сорбентов водорода в мобильных водородных хранилищах [2]. При исследовании таких систем не стоит забывать, что большую часть объема моделируемой ячейки занимает вакуум, поэтому базис плоских волн будет не самым оптимальным способом представления волновой функции системы. Базисный набор из атомноподобных орбиталей может дать гораздо более быстрые результаты, но подвержен ошибке суперпозиции базисного набора [3]. Данная работа как раз и посвящена исследованию влияния размера и формы атомноподобного базиса на величину поправки к ошибке суперпозиции базисного набора при моделировании слабосвязанных систем на основе углерода.

Структурные и энергетические характеристики двухслойного графена и углеродосодержащих монослоев с адсорбированным молекулярным водородом исследовались с помощью программного пакета SIESTA [4]. При моделировании использовались базисы размера single- $\zeta$  (SZP) и double- $\zeta$  (DZP). Для каждого материала и размера базиса проводилась оптимизация параметров орбиталей. Пример выбора радиуса обрезки основной орбитали приведен на рисунке ниже.



Зависимость полной энергии графена от радиуса обрезки орбитали  $C(2p)$  SZP базиса. Выбранное оптимальным значение отмечено вертикальной серой линией.  $a_0 \approx 0.53 \text{ \AA}$

Моделирование с атомноподобным базисным набором показало, что использование базиса малого размера (SZP) хоть и ускоряет проведение расчетов, но не дает систематического согласия с результатами, полученными с базисом плоских волн. А ошибка суперпозиции базисного набора может в несколько раз превышать скорректированную энергию связи подсистем. Таким образом, для получения хорошо согласующихся с моделированием в базисе плоских волн результатов нужно проводить процедуру оптимизации атомноподобного базиса и учитывать поправки к ошибке суперпозиции базисного набора. Работа выполнена в рамках грантовой программы Виктора Христенко «Шаг в будущее».

1. Radsar T., Khalesi H., Ghods V. Graphene properties and applications in nanoelectronic // Opt. Quantum Electron. 2021. V. 53. Art. no. 178.
2. Wang Y. et al. Carbon nanomaterials with  $sp^2$  or/and  $sp$  hybridization in energy conversion and storage applications: A review // Energy Storage Mater. 2020. V. 26. P. 349-370.
3. Lee K., Yu J., Morikawa Y. Comparison of localized basis and plane-wave basis for density-functional calculations of organic molecules on metals // Phys. Rev. B. 2007. V. 75, Iss. 4. Art. no. 045402.
4. Soler J.M. et al. The SIESTA method for *ab initio* order- $N$  materials simulation // J. Phys. Condens. Matter. 2002. V. 14, Iss. 11. P.2745–2779.

# НЕ ЗАЦИКЛИВАЙСЯ НА 4: ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ЦИКЛИЗАЦИИ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ЦИКЛОПРОПАНОВ С ЦИКЛОГЕПТАТРИЕНАМИ

Антаньязов М.Р.<sup>1,2</sup>, Мезенцев И.А.<sup>2</sup>, Проломов И.В.<sup>2</sup>, Медведев М.Г.<sup>2</sup>

Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова  
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

В работе лаборатории химии диазосоединений (№ 6) ИОХ РАН авторы открыли крайне интересную реакцию между диметил-2-бензилциклопропан-1,1-дикарбоксилатом и 1,2,3,4,7-пентаметилциклогептатриеном в присутствии GaCl<sub>3</sub>. [1] Это превращение даёт необычный бициклический продукт.

В ходе исследовательской деятельности, проводимой в лаборатории химии азосоединений (№ 6) ИОХ РАН, авторами была обнаружена и описана чрезвычайно интересная химическая реакция. Эта реакция протекает между диметил-2-бензилциклопропан-1,1-дикарбоксилатом и 1,2,3,4,7-пентаметилциклогептатриеном в условиях катализа GaCl<sub>3</sub>. [1] В результате данного превращения образуется продукт с необычной бициклической структурой. Механизм этой реакции стал предметом изучения данной работы.

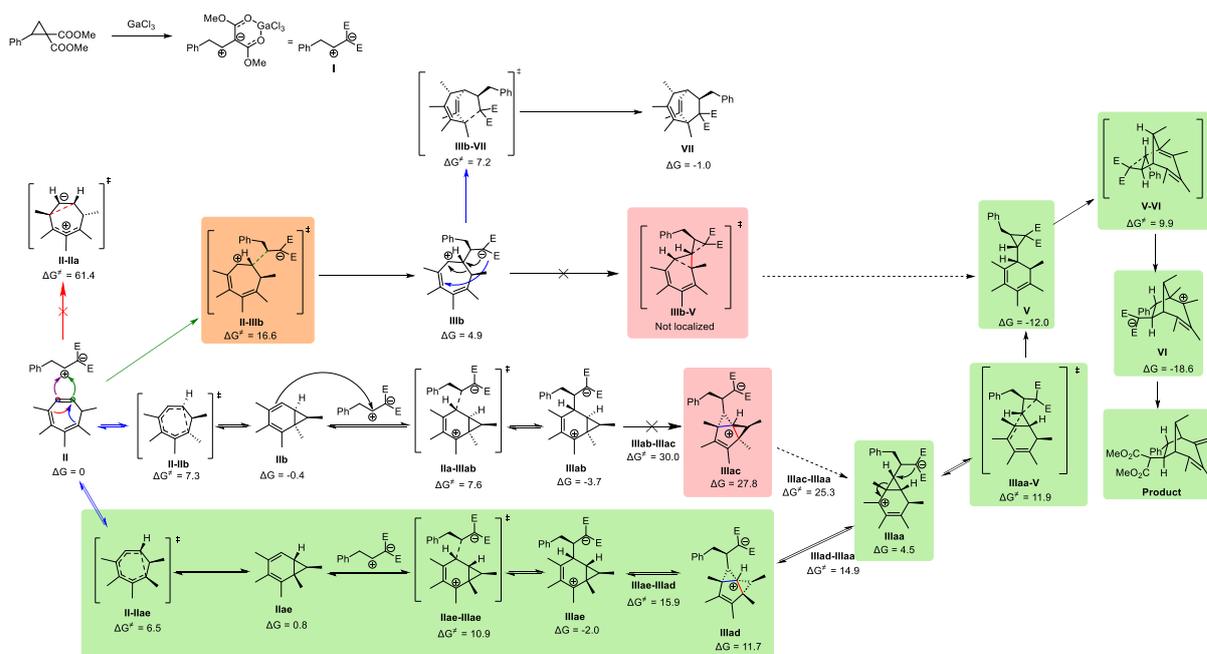


Схема 1

Все расчёты были выполнены в квантово-химическом пакете ORCA на уровне теории PBE0D3BJ/def2-TZVP с неявным учётом сольватации CPCM. В ходе работы был проверен механизм, предложенный в статье, но, как оказалось, он не реализуется, первый же интермедиат не существует. Более того, изначальный циклогептатриен может существовать в нескольких формах, в некоторых из которых закрывается циклопропан. Исходя из текущих результатов, именно эта форма реагирует с 1,2-дзwitter-ионом, который генерируется из донорно-акцепторного циклопропана под действием GaCl<sub>3</sub>. На основе полученных данных был предложен альтернативный механизм. (Схема 1).

В дальнейшем катионная часть соединения претерпевает ещё одну циклизацию с образованием «пятивалентного» углерода. Углерод в сочленении двух циклопропанов имеет 3 нормальные связи и 2 удлинённые. Этот неклассический карбокатион представляет отдельный интерес. Его можно рассматривать как β-циклопропильный катион или же как

циклопропильный катион, координированный этиленом (Схема 2, справа сверху). Примечательно, что такой слабо изученный интермедиат образуется с невысоким барьером (порядка 16 ккал/моль относительно реагентов).

Помимо этого, в работе исследуется другая интересная реакция, которая экспериментально обнаружена только с тетраметилциклогептатриеном (Схема 2). Эта реакция формального [4+2] циклоприсоединения не протекала с пентаметилциклогептатриеном и авторами было выдвинуто предположение, что «лишний» метил мешает ей. Моделирование показывает легко преодолимый барьер **II-VIIb**, составляющий 15.1 ккал/моль в реакции [4+2]. Расчёты подтверждают термодинамическую выгодность и кинетическую доступность продукта [4+2]-циклоприсоединения **VIIIb**. Напротив, барьер образования диастереомера **VIIIa** лежит на 2 ккал/моль выше, что может указать на то, какой из диастереомеров мажорный (экспериментальное соотношение 1.2:1, причём неизвестно, какой из них мажорный).

Для реакции формального [6+1]-циклоприсоединения (нижняя часть) оказалось, что неклассические катионы с имеющимися заместителями **IIIac** и **IIIad** (выделенно красным) существовать не могут, что было показано сканами

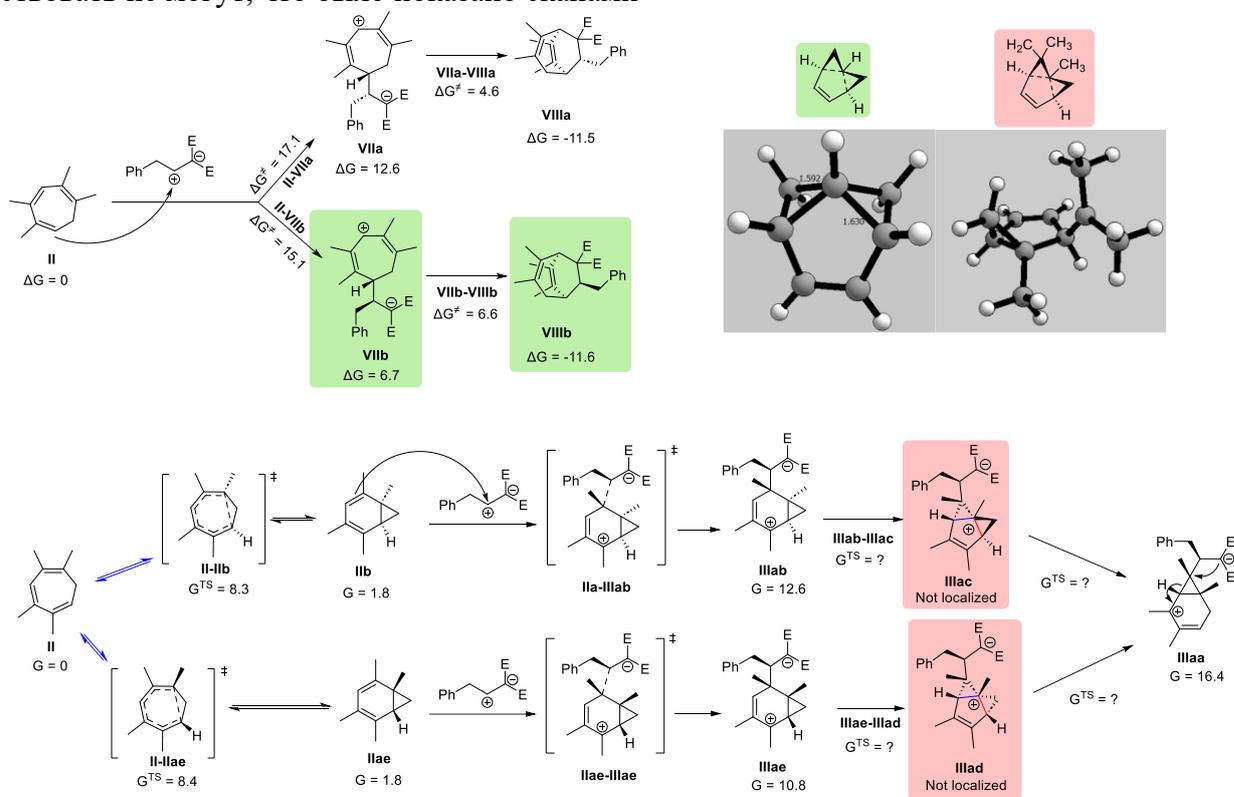


Схема 2

Отдельно показали, что наличие одного метила в «спиро»-положении и двух в вершине циклопропана приводит к образованию классического катиона и невозможности замыкания неклассического. Причина нестабильности этого катиона может заключаться в стерической нагруженности, вызванной несколькими метилами, а также в повышенной стабильности образующегося третичного классического катиона. Именно невозможность образования неклассических катионов в случае тетраметилциклогептатриена не даёт протекать реакции. То есть [6+1]-циклоприсоединение не идёт не из-за отсутствия одного метила, а из-за наличия двух метилов в других положениях.

1. Борисов Д. Д. и др. Formal High-Order Cycloadditions of Donor-Acceptor Cyclopropanes with Cycloheptatrienes // *Angew Chem Int Ed.* 2024. Т. 63, № 39. С. e202410081.

# ОПИСАНИЕ ТИПОВ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ С ПОМОЩЬЮ ОДНОЭЛЕКТРОННЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ И СВЯЗАННЫХ С НИМИ ЭЛЕКТРОННЫХ ДЕСКРИПТОРОВ

Барташевич Е.В., Цирельсон В.Г.

Южно-Уральский государственный университет  
(Национальный исследовательский университет)

Востребованность решений, зависящих от результатов многомасштабного моделирования химических соединений и материалов, заставляет обращаться к концепциям и методам на стыке OF-DFT и QTAIM [1]. Такой подход оказался плодотворным для понимания природы и типов химических связей в молекулярных и кристаллических системах. Как показала практика [2], сочетание фундаментальных концепций позволяет продуцировать новые электронные дескрипторы на основе физически обоснованных кинетических и статических одноэлектронных потенциалов, таких как потенциалы Паули, Вайцеккера, электростатические и обменные потенциалы, аппроксимируемые аналитическими выражениями, оперирующими электронной плотностью и ее производными по координатам. Это важно для достоверной идентификации нековалентных типов связей.

Квантово-химическое моделирование позволяет получать достоверную картину распределения электронной плотности и ее градиентов для целевых фрагментов крупномасштабных систем. В частности, в настоящей работе описана разработанная методология и особенности моделирования сорбции и хемосорбции на кремний-углеродных и других поверхностях. В фокусе внимания типы химических связей между дефектными кремний-углеродными графеноподобными монослоями и адсорбированными ароматическими и алифатическими молекулами. Во-первых, в качестве сорбтива рассмотрены фрагменты диглицидилового эфира бисфенола А (DGEBA), который является известным компонентом эпоксидных смол и композитных материалов. Во-вторых, изучены силатраны и их производные, получаемые на разных стадиях их депротекции, ведущей к силанам с различными функциональными группами. В-третьих, изучены разные состояния силанизации силикатена – бислоя на основе диоксида кремния, что позволило проследить эволюцию химических связей между компонентами на пути получения эффективных иммобилизаторов ферментов.

*Работа выполнена при поддержке РФФ, проект № 22-13-00170 П.*

1. Tsirelson V., Stash A. Developing orbital-free quantum crystallography: the local potentials and associated partial charge densities //ActaCrystallogr.B77. 2021. P. 467-477.
2. Bartashevich E., Tsirelson V. Chemical bonds characterization by one-electron potentials, interatomic surfaces and related descriptors //Coord.Chem.Rev. 2026. 549(2), P. 217243.

## ХОЖДЕНИЕ ХИМИКА ПО ППЭ

Батаев В.А.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

В обзорном докладе рассмотрены особенности использования концепции поверхности потенциальной энергии (ППЭ) в современной химии. Понятие о ППЭ возникло в 1927 году в рамках приближения Борна-Оппенгеймера, которое является основной и фундаментальной концепцией квантовой химии.

Основное внимание в докладе уделено переходу к задачам, использующим различные способы понижения размерности ППЭ. При этом исследование полной ППЭ заменяется на анализ различных видов путей минимальной энергии. Но не существует единственного универсального определения таких кривых. Эти одномерные пути минимальной энергии MERP (Minimum-Energy Reaction Path) могут описывать динамику системы в пределе бесконечно медленного движения (внутренние координаты реакции IRC), а могут представлять собой геометрические объекты на ППЭ с особыми свойствами – линии, точно следующие по самому низу энергетической долины (градиентные экстремали GER).

В случае систем с простой топологией ППЭ, с единственным, хорошо выраженным переходным состоянием и без конкурирующих каналов или в случае заранее очевидной и неизменной реакционной координаты, при всей неоднозначности задачи, построение MERP обычно не представляет проблем.

В докладе рассмотрены случаи сложного ландшафта ППЭ в конформационно нежестких молекулах. В таких системах реакционная координата часто становится многомерной и неочевидной. Она является сложной комбинацией нескольких геометрических переменных, которую невозможно корректно описать одной заранее заданной координатой. Вместо одного пути может возникнуть семейство близких параллельных путей. Традиционный поиск единого пути IRC может произвольно выбрать один из них, не отразив реального статистического вклада всех возможных вариантов.

На примере различных молекулярных систем рассмотрены различные случаи поведения одномерных путей на ППЭ. Обсуждены возможности их разрыва и большой кривизны.

Отдельно рассмотрены ППЭ в форме кальдеры и ППЭ иона  $\text{CH}_5^+$ . Ключевое свойство кальдеры – множественность почти равноценных выходов. Построение одного пути, например, от реагента через центральный барьер к одному из продуктов, полностью игнорирует существование других, возможно, статистически более значимых каналов. Поверхности в форме кальдеры являются ярким примером нарушения классической парадигмы "реакция — это путь на ППЭ".

Главная характеристика ППЭ иона  $\text{CH}_5^+$  – очень низкие энергетические барьеры (1–2 ккал/моль), отвечающие перестановкам атомов водорода. Это означает, что атомы водорода постоянно и почти беспрепятственно меняются местами. Нет единственной фиксированной структуры, а есть динамическое равновесие множества мгновенных конформаций. Вместо одного минимума на ППЭ существует широкая, плоская область (плато) с огромным количеством вырожденных или почти вырожденных минимумов, соответствующих различным расположениям пяти атомов водорода вокруг углерода.

*Исследование выполнено в рамках государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова, регистрационный номер 121031300176-3.*

# КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ СЕМЬЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА ЖЕЛЕЗА СМЕШАННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

Батуева Е.Е.<sup>1,2</sup>, Савостина Л.И.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань

<sup>2</sup>Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского  
ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань

Спин-кроссовер (СК) комплексы переходных металлов, изменяющие магнитные и оптические свойства под действием температуры, света или давления, перспективны для создания сенсоров, устройств памяти и контрастов для магнитной резонансной томографии.

В данной работе исследован семиядерный комплекс Fe(II)-Fe(III) смешанной валентности с общей формулой  $[\text{Fe}(\text{II})(\text{CN})_6\{\text{Fe}(\text{III})(\text{L})_6\}(\text{NCS})_2]$ , где L = дианион N,N'-бис[(2-гидроксифенил)метил]-4-азагептан-1,7-диамина. Данный комплекс демонстрирует спиновый переход, шесть периферических ионов Fe(III) в его структуре проявляют термически индуцированный СК между высокоспиновым (BC) ( $S = 5/2$ ) и низкоспиновым (HC) ( $S = 1/2$ ) состояниями.

Оптимизация геометрии комплекса выполнена в программном пакете ORCA 5.0.3 [1, 2] в рамках метода теории функционала плотности (DFT) с использованием функционала TPSS с коррекцией на больших расстояниях с использованием базиса def2-SVP. Так как в данном комплексе у атомов Fe(III) возможен спиновый переход, то при расчетах рассматривалось два варианта мультиплетности ( $M$ ):  $M = 31$ , при котором у всех 6 атомов Fe(III) спин  $S_{\text{Fe(III)}} = 5/2$ , а у Fe(II)  $S_{\text{Fe(II)}} = 0$ ; и  $M = 7$ , где  $S_{\text{Fe(III)}} = 1/2$ , а  $S_{\text{Fe(II)}} = 0$ . Оптимизированная структура комплекса представлена на рисунке 1.

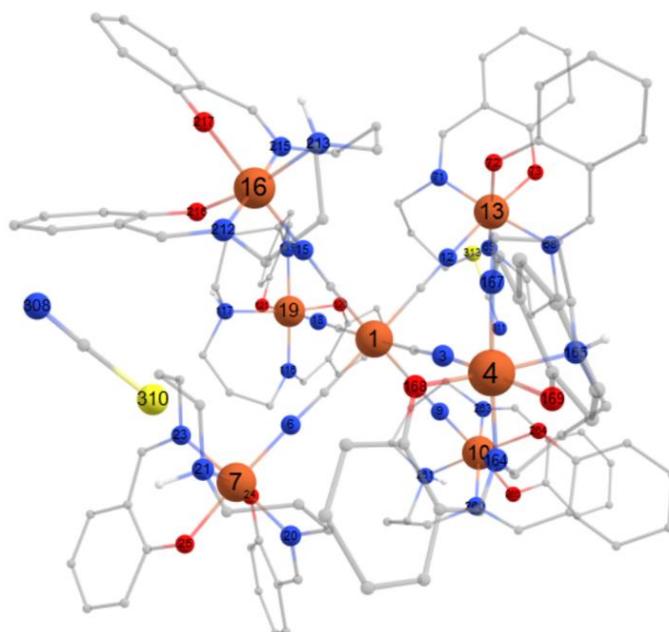


Рис. 1. Пространственная структура семиядерного комплекса Fe(II)-Fe(III) с противоионом NCS, красным цветом обозначены атомы кислорода, синим – азота, оранжевым – железа, желтым – серы

Определены длины связей Fe–O/N в координационном окружении ионов Fe(III) (таблица), которые, как и ожидалось, оказались короче в HC состоянии ( $M = 7$ ) по сравнению с BC ( $M = 31$ ), что согласуется с изменением эффективного ионного радиуса.

Длины связей ( $r$ ) Fe(III)–O/N для состояний с  $M=7$  (НС) и  $M=31$  (ВС)

$S_{\text{Fe(III)}}=1/2$		$S_{\text{Fe(III)}}=5/2$	
Связь Fe–O/N	$r, \text{Å}$	Связь Fe–O/N	$r, \text{Å}$
Fe4-N3	1,965	Fe4-N3	2,070
Fe4-N164	1,941	Fe4-N164	2,152
Fe4-N165	2,062	Fe4-N165	2,287
Fe4-N167	1,958	Fe4-N167	2,158
Fe4-O168	1,878	Fe4-O168	1,937
Fe4-O169	1,908	Fe4-O169	2,019
Fe7-N6	1,966	Fe7-N6	2,078
Fe7-N20	1,949	Fe7-N20	2,163
Fe7-N21	2,044	Fe7-N21	2,250
Fe7-N23	1,956	Fe7-N23	2,153
Fe7-O24	1,905	Fe7-O24	1,977
Fe7-O25	1,909	Fe7-O25	2,005
Fe10-N9	1,975	Fe10-N9	2,083
Fe10-N260	1,961	Fe10-N260	2,178
Fe10-N261	2,056	Fe10-N261	2,283
Fe10-N263	1,944	Fe10-N263	2,111
Fe10-O264	1,899	Fe10-O264	1,968
Fe10-O265	1,897	Fe10-O265	2,000
Fe13-N12	1,967	Fe13-N12	2,100
Fe13-N68	1,964	Fe13-N68	2,155
Fe13-N69	2,049	Fe13-N69	2,237
Fe13-N71	1,951	Fe13-N71	2,159
Fe13-O72	1,916	Fe13-O72	1,995
Fe13-O73	1,896	Fe13-O73	1,980
Fe16-N15	1,974	Fe16-N15	2,083
Fe16-N212	1,933	Fe16-N212	2,103
Fe16-N213	2,057	Fe16-N213	2,295
Fe16-N215	1,971	Fe16-N215	2,175
Fe16-O216	1,884	Fe16-O216	1,947
Fe16-O217	1,910	Fe16-O217	2,022
Fe19-N18	1,964	Fe19-N18	2,073
Fe19-N116	1,950	Fe19-N116	2,154
Fe19-N117	2,070	Fe19-N117	2,282
Fe19-N119	1,964	Fe19-N119	2,153
Fe19-O121	1,885	Fe19-O121	1,944
Fe19-O120	1,909	Fe19-O120	2,023

Локализация неспаренных электронов на ионах Fe(III) подтверждена в расчетах в рамках локального спинового анализа (метод Лёвдина) [3, 4] и соответствует заданным мультиплетностям. Расчётная разница энергий между состояниями ВС и НС составила  $\sim 2.2$  эВ. Это значение является завышенным по сравнению с экспериментально наблюдаемым диапазоном температура спинового перехода. Указанное расхождение может быть связано с тем, что модель предполагает синхронный переход всех шести центров Fe(III), тогда как в реальной системе возможны промежуточные конфигурации со статистическим распределением ВС- и НС-центров (например, 5 НС + 1 ВС, 4 НС + 2 ВС и т.д.), а также с тем, что расчёты выполнены для изолированной молекулы в газовой фазе без учёта стабилизирующего влияния кристаллического поля и межмолекулярных

взаимодействий. Тем не менее, расчёт корректно предсказывает более низкую энергию для НС состояния.

Для оценки потенциальной биологической активности комплекса проведены расчеты методом молекулярного докинга оптимизированной структуры комплекса с уреазой *Helicobacter pylori* (*H. pylori*) с целью выявления механизмов связывания и предсказания ингибирующей способности. В качестве рецептора использована кристаллическая структура уреазы из базы данных Protein Data Bank (PDB): 1E9Z. Подготовка белка включала удаление молекул воды и посторонних лигандов, добавление атомов водорода и расчет атомных зарядов по методу Гастейгера.

Молекулярный докинг выполнен с использованием программы Auto Dock Vina [5]. При докинге уреазы рассматривалась в качестве неподвижного рецептора, а исследуемый семиядерный комплекс – как подвижная молекула. Поиск сайтов связывания проводился в два этапа: первоначально был задан сеточный бокс, охватывающий весь объём уреазы *H. pylori*, для идентификации перспективных областей связывания. После подтверждения локализации комплекса в области активного центра бокс был уменьшен для детального сканирования этой специфической полости.

Результаты показали, что комплекс стабильно связывается с глубокой полостью в активном сайте уреазы. Конформация наилучшей состыкованной модели представлена на рисунке 2. Анализ выявил несколько тесных контактов комплекса с ключевыми аминокислотными остатками уреазы *H. pylori*, а именно с Ala16, Val33, Pro146, Thr147, Gln364, Arg368, Gly370, Glu371, Lys445, Ile568, Phe569. Полученная аффинность связывания составила -8.8 ккал/моль. Глубокое проникновение комплекса в полость активного центра, наблюдаемое на модели поверхности (рисунок 2), позволяет предположить, что исследуемое соединение может выступать в роли конкурентного ингибитора, вызывая структурную модуляцию фермента и подавляя его активность.

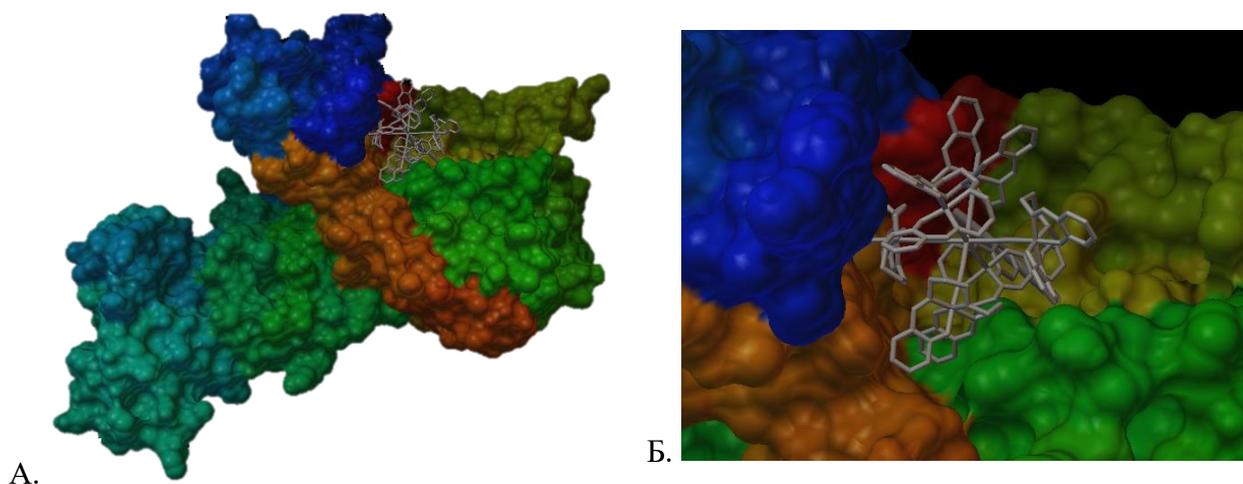


Рис. 2. Взаимодействие комплекса с активным сайтом *H. Pylori*: (А) расположение лиганда на поверхности белка, (Б) увеличенное изображение комплекса в области активного сайта

1. Neese F. // WIREs Comput. Mol. Sci. 2012. V. 2. No. 1. P.73. <https://doi.org/10.1002/wcms.81>
2. Neese F. // WIREs Comput. Mol. Sci. 2022. V. 12. No. 5. Art. No. e1606. <https://doi.org/10.1002/wcms.1606>
3. A.E. Clark; E.R. Davison J. Chem. Phys. (2001), 115(16), pp 7382-7392.
4. C. Herrmann, M. Reiher, B.A. Hess J. Chem. Phys. (2005) 122, art 034102-1
5. O. Trott, A.J. Olson, J. Comput. Chem. 31 (2009) 455–461, <https://doi.org/10.1002/jcc.21334>

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПУТЕЙ ДЕСТРУКЦИИ МОЛЕКУЛ ДИКЛОФЕНАКА В ДБР С ПОМОЩЬЮ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Бахвалова С.В., Белова Н.В., Извекова А.А., Лебедев И.С., Гушин А.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет

Мировой рост потребления лекарственных средств привел к проблеме интенсивного загрязнения гидросферы, связанной с образованием высокотоксичных стоков. Одним из часто обнаруживаемых препаратов является диклофенак, вызывающий особую обеспокоенность из-за присутствия в различных концентрациях в водоемах по всему миру. [1,2]. Диклофенак, широко используемый нестероидный противовоспалительный препарат (НПВП) для лечения артритов, остеохондроза и послеоперационных болей, с трудом разлагается в воде, создавая серьёзные экологические проблемы. Высокая химическая устойчивость его ароматического кольца с хлор- и карбоксильной группами делает препарат невосприимчивым к биодegradации (активный ил удаляет <20%) и традиционным методам очистки (адсорбция на угле — до 50%) [3]. Проникая в поверхностные и грунтовые воды, диклофенак обнаруживается в системах питьевого водоснабжения, представляя угрозу здоровью человека из-за своей потенциальной токсичности и способности сохранять фармакологическую активность в сверхмалых концентрациях (0.1–1 мкг/л). Накопление этого стойкого НПВП в питьевых источниках создаёт риск хронического эндокринного воздействия, нарушения гормонального баланса и усиления антибиотикорезистентности патогенной микрофлоры [1,2]. Это делает очистку водных объектов от диклофенака актуальной экологической задачей.

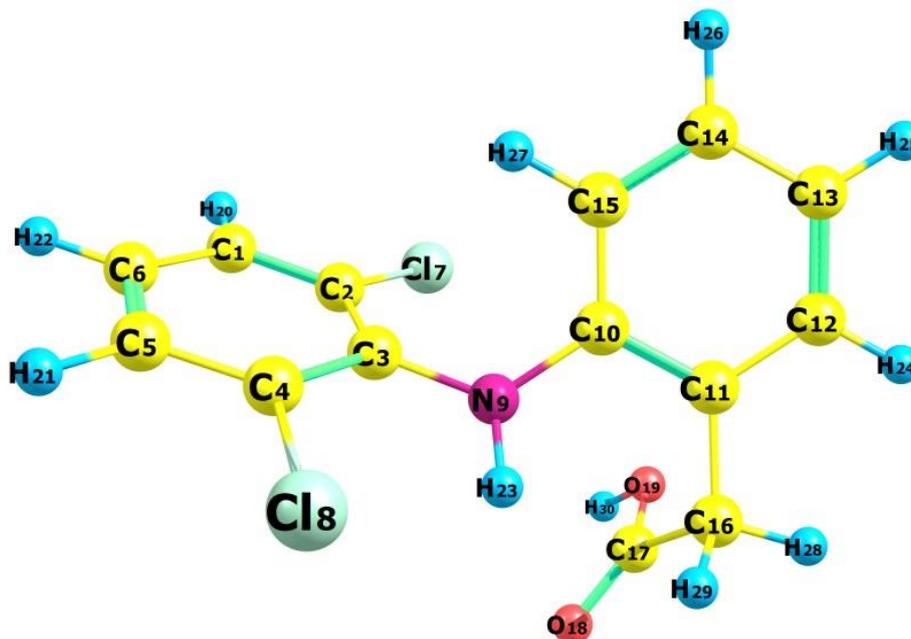


Рис. 1. Геометрическое строение молекулы диклофенака. Нумерация атомов

Одним из наиболее эффективных современных решений для борьбы с такими органическими загрязнителями выступает неравновесная низкотемпературная плазма, в частности диэлектрический барьерный разряд (ДБР). Метод ДБР генерирует мощные окислители — гидроксильные радикалы,  $O_3$  и  $H_2O_2$ , обеспечивая полную минерализацию загрязнителей, инициируя глубокие химические превращения. Благодаря указанному механизму плазменная обработка сточных вод позволяет эффективно разрушать устойчивые сложные органические загрязнители, к которым относится диклофенак, при минимальных энергозатратах, короткому времени обработки и отсутствию необходимости в химических

реагентах. Уже накоплен успешный практический опыт применения данного метода. для удаления из воды антибиотиков, гормональных препаратов, а также других классов фармацевтических загрязнителей (ФП), включая пестициды и эндокринные блокаторы [4, 5]. Целью данного исследования является определение первичных путей распада молекулы диклофенака в условиях неравновесной плазмы на основании квантово-химических расчетов. Квантово-химические расчеты выполнены в программном комплексе GAUSSIAN 09 в рамках теории функционала плотности (DFT), с использованием трехпараметрического гибридного функционала B3LYP и корреляционно-согласованного базисного набора (cc-pVTZ). Топологический анализ функции распределения электронной плотности  $\rho(r)$  был выполнен с использованием программы AIMAll Professional. Анализ естественных орбиталей выполнен с использованием программы NBO 5G программного комплекса PC GAMESS. На рис. 1 представлена равновесная структура молекулы диклофенака. Величины основных межъядерных расстояний и электронные характеристики связей приведены в табл. 1.

Таблица 1

Межъядерные расстояния, топологические параметры  $\rho(r)$  в ВСП, индексы Вайберга для молекулы диклофенака<sup>a</sup>. (B3LYP/ cc-pVTZ)

	QTAIM					NBO Q(A-B)
	$r_e$	$\rho(r_p)$	$\nabla^2\rho(r_p)$	$\varepsilon$	$\delta$	
C1-C2	1.387	0.325	-1.078	0.227	1.354	1.41
C2-C3	1.406	0.314	-0.996	0.261	1.263	1.32
C1-C6	1.387	0.324	-1.077	0.200	1.380	1.43
C10-C11	1.407	0.315	-1.003	0.224	1.271	1.32
C11-C12	1.397	0.323	-1.056	0.221	1.372	1.43
C12-C13	1.389	0.324	-1.075	0.198	1.380	1.43
C13-C14	1.388	0.325	-1.082	0.199	1.387	1.44
C14-C15	1.387	0.324	-1.074	0.204	1.389	1.44
C10-C15	1.395	0.321	-1.051	0.220	1.310	1.37
C2-C17	1.746	0.200	-0.294	0.070	1.116	1.06
C4-C18	1.754	0.196	-0.283	0.068	1.103	1.05
C3-N9	1.396	0.305	-0.923	0.112	1.026	1.07
C10-N9	1.409	0.291	-0.848	0.100	0.998	1.06
C11-C16	1.510	0.254	-0.657	0.033	0.996	1.02
C16-C17	1.519	0.258	-0.679	0.062	0.899	0.96
C17-O18	1.204	0.432	-0.391	0.127	1.277	1.76
C17-O19	1.349	0.309	-0.659	0.026	0.857	1.05
O19-H30	0.969	0.365	-2.662	0.014	0.620	0.74
C6-H22	1.081	0.295	-1.181	0.017	0.958	0.92
C16-H28	1.092	0.285	-1.096	0.002	0.920	0.90
N9-H23	1.008	0.352	-1.894	0.047	0.767	0.79

<sup>a</sup> $r_e(A-B)$  – равновесные длины связей, Å;  $\rho(r_p)$  – электронная плотность в ВСП, e/Bohr<sup>3</sup>;

$\nabla^2\rho(r_p)$  - Лапласиан  $\rho(r)$  ( $\nabla^2\rho(r_p) = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$ ,  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$  – собственные вектора матрицы Гессмана  $\rho(r)$ ), e/Bohr<sup>5</sup>;  $\varepsilon = \lambda_1/\lambda_2 - 1$  – эллиптичность связи;  $\delta$  – индекс делокализации, e;

Q(A-B) – индексы Вайберга

Для анализа природы связей в молекуле использованы наиболее важные топологические свойства электронной плотности в критических точках связи (ВСП). Очевидно, что электронная плотность в ВСП,  $\rho$ , коррелирует с соответствующим расстоянием между связями. Отрицательные значения лапласиана ( $\nabla^2\rho$ ) и полной электронной энергии ( $H(r_p) = G(r_p) + V(r_p)$ ) для всех ВСП указывают на ковалентный характер химических связей в исследуемой молекуле.

На рис. 2 приведены заряды на атомах, полученные при топологическом анализе распределения электронной плотности (QTAIM). Следует отметить некоторые различия в зарядах на атомах в рамках QTAIM и полученных методом NPA, анализа естественного распределения зарядов, хотя общие тенденции в значениях сохраняются. Метод NPA рассматривает связи C-H как заметно более полярные, чем в анализе QTAIM, со значительным смещением электронной плотности от атомов водорода. С другой стороны, в анализе QTAIM как более полярные рассматриваются связи C-Cl и C-N, в результате чего на атомах азота и хлора сосредоточен высокий отрицательный заряд. Оба подхода показывают, что наибольшие отрицательные заряды будут сконцентрированы на атомах кислорода и азота, что делает их предпочтительным центром электрофильной атаки.

Оптимизированные величины межъядерных расстояний C-C фенильных (Ph) колец (табл. 1) не соответствуют значениям ни для чисто одинарных, ни для двойных связей. Это косвенно указывает на существование  $\pi$ -сопряжения в этих фрагментах. В схеме НВО такое  $\pi$ -сопряжение описывается донорно-акцепторными взаимодействиями. Наибольшие значения энергий взаимодействия ( $E^{(2)}$ ), рассчитанные в рамках теории возмущений 2 порядка, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Энергии донорно-акцепторных взаимодействий $E^{(2)}$ , ккал/моль			
	$E^{(2)}$		$E^{(2)}$
$\pi$ (C1-C2) $\rightarrow$ $\pi^*$ (C3-C4)	20.97	$\pi$ (C10-C15) $\rightarrow$ $\pi^*$ (C11-C12)	18.69
$\pi$ (C1-C2) $\rightarrow$ $\pi^*$ (C5-C6)	17.82	$\pi$ (C10-C15) $\rightarrow$ $\pi^*$ (C13-C14)	22.30
$\pi$ (C5-C6) $\rightarrow$ $\pi^*$ (C1-C2)	22.13	$\pi$ (C11-C12) $\rightarrow$ $\pi^*$ (C10-C15)	21.44
$\pi$ (C5-C6) $\rightarrow$ $\pi^*$ (C3-C4)	21.03	$\pi$ (C11-C12) $\rightarrow$ $\pi^*$ (C13-C14)	18.09
$\pi$ (C3-C4) $\rightarrow$ $\pi^*$ (C1-C2)	17.25	$\pi$ (C13-C14) $\rightarrow$ $\pi^*$ (C10-C15)	18.65
$\pi$ (C3-C4) $\rightarrow$ $\pi^*$ (C5-C6)	20.48	$\pi$ (C13-C14) $\rightarrow$ $\pi^*$ (C11-C12)	22.05
$lp_3(Cl7) \rightarrow \pi^*$ (C1-C2)	12.67	$lp_1(N9) \rightarrow \pi^*$ (C3-C4)	19.38
$lp_3(Cl8) \rightarrow \pi^*$ (C3-C4)	11.96	$lp_1(N9) \rightarrow \pi^*$ (C10-C15)	25.96
$lp_2(O18) \rightarrow \sigma^*$ (C16-C17)	21.04	$lp_2(O19) \rightarrow \pi^*$ (C17-O18)	46.81
$lp_2(O18) \rightarrow \sigma^*$ (C17-O19)	34.18		

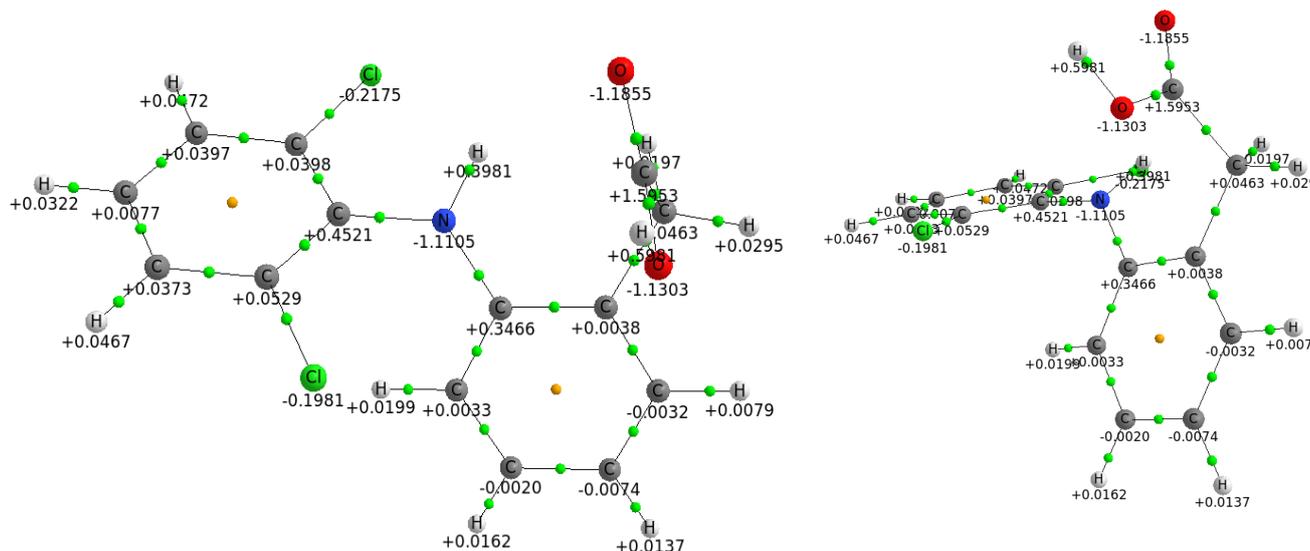


Рис. 2. Положение критических связевых точек в молекуле диклофенака. Заряды на атомах. (QTAIM)

В качестве характеристик порядков связей можно рассматривать топологические значения индекса электронной делокализации  $\delta$  (табл. 1). Эти значения удовлетворительно согласуются с индексами связей Вайберга  $Q$  и, так же, как и значения длин связей, не соответствуют представлениям о чисто одинарных или двойных связях для связей С-С в Ph кольцах. В качестве дополнительного критерия вклада  $\pi$ -составляющей связи в анализе QТАИМ используется характеристика: эллиптичность связи  $\varepsilon$ . Эллиптичность связи определяет отношение отрицательных значений кривизны  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  в ВСП и может быть вычислена с помощью уравнения  $\varepsilon = \lambda_1/\lambda_2 - 1$ . Следовательно, для одинарных и тройных связей (где  $\lambda_1 = \lambda_2$ ) значение  $\varepsilon$  равно нулю, и связи являются цилиндрически симметричными. Согласно этим критериям, связи С-С в кольцах обладают выраженным  $\pi$ -характером (по сравнению с  $\varepsilon = 0,200$  для бензола) [6]. Атом азота не принимает участия в образовании единой  $\pi$ -системы. Согласно анализу NBO, связи С-N образуются  $h(N)\sim sp^2$  и  $h(C)\sim sp^2$ . Валентный угол C3-N9-C10 составляет 125.3 град. А в образовании связи N-H участвует  $h(N)\sim sp^3$ , и валентный угол C3-N9-H23 равен 113.9 град. Кроме того, атом азота имеет высоко заселенную орбиталь (практически р-типа) с заселенностью 1.77 е. Два Ph фрагмента развернуты друг относительно друга на угол 65 град.

Анализ характеристик связей (табл. 1) приводит к выводу, что только C17-O18 в группе COOH может считаться чистой двойной связью в молекуле. Следовательно, данная связь должна обладать высокой прочностью. Очевидно, следует ожидать, что фенильные (Ph) кольца будут также сохраняться на начальных стадиях деструкции. По-видимому, первоначально произойдет разрыв связей С-Cl, С-N, C11-C16, C16-C17, C17-O19, которые можно охарактеризовать как одинарные связи с большой длиной и низким порядком связи, следовательно, могут быть элиминированы радикалы -Cl, -COOH, а также -NH или -OH. При последующем разрушении могут образоваться -Ph, Ph-OH, Ph-NH, Ph-NH<sub>2</sub>, а также NH-Ph(OH) или NH<sub>2</sub>-Ph(OH).

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования РФ (проект FZZW-2026-0005).*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.*

1. Duarte C., Di Lorenzo T., Reboleira A. S. P. S. Environmental risk of diclofenac in European groundwaters and implications for environmental quality standards // Scientific Reports. – 2024. – Т. 14. – №. 1. – С. 20689.
2. Onwuka K. et al. Emerging pharmaceutical contaminants-diclofenac: a review // Journal of Chemistry and Nutritional Biochemistry. – 2024. – Т. 5. – №. 1. – С. 37-55.
3. Nambi Katu K. Water purification technologies: Innovations and challenges // Research Invention Journal of Engineering and Physical Sciences. – 2025. – Т. 4. – №. 1. – С. 23-29.
4. Wang Y. et al. Degradation of pharmaceutical contaminants in wastewater by non-thermal plasma technology: A comprehensive Review // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2025. – С. 116150.
5. Aziz K. H. H. et al. Pharmaceutical pollution in the aquatic environment: advanced oxidation processes as efficient treatment approaches: a review // Materials Advances. – 2025.
6. R. M. Lobayan, A. H. Jubert, M. G. Vitale, A. B. Pomilo, Conformational and electronic (AIM/NBO) study of unsubstituted A-type dimeric proanthocyanidin // J. Mol. Model.15 (2009) 537-550.

# РАНЖИРОВАНИЕ КОНФОРМЕРОВ ПЕРЕХОДНЫХ СОСТОЯНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАШИННО-ОБУЧАЕМЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Бекмансуров Д.Р., Медведев М.Г.

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

Определение относительной устойчивости конформеров переходных состояний (ПС) является ключевым этапом при моделировании механизмов химических реакций. В программах автоматизированного конформационного поиска (например, CREST) для первичной оценки энергий широко используется полуэмпирический метод GFN2-хТВ. Однако его ограниченная точность при ранжировании конформеров нередко приводит к исключению наиболее устойчивых структур (истинных глобальных минимумов) из финальной выборки, что снижает точность расчёта кинетических параметров [1].

Несмотря на активное развитие машинно-обучаемых потенциалов (MLP), их применимость к структурам ПС остаётся недостаточно изученной, поскольку большинство моделей обучается преимущественно на равновесных конфигурациях. Существующий специализированный потенциал ConfRank+ ориентирован на ранжирование стабильных молекул на основе попарного сравнения энергий (pair-wise approach) [2]. При этом систематические исследования эффективности различных архитектур MLP для ансамблей ПС практически отсутствуют.

В данной работе выполнена сравнительная оценка современных нейросетевых потенциалов в задаче ранжирования конформеров ПС. Тестирование проводилось на выборке из датасета QMrxn20 (реакции типов SN2 и E2) [3]. Были исследованы модели MACE-OFF23(L), Egret-1t (MACE, дообученная на данных ПС), MACE-OMOL и Orb-OMol (обученные на датасете OMol25), а также специализированный потенциал ConfRank+ [3-5].

Модели, обученные на датасете OMol25 (MACE-OMOL и Orb-OMol), продемонстрировали более высокую точность ранжирования по сравнению с MACE-OFF23(L), Egret-1t и даже ConfRank+. Это подтверждает определяющую роль объема обучающих данных над архитектурными решениями. Наилучшим сочетанием точности и скорости для скрининга ПС обладает Orb-OMol.

1. Hölzer C., Oerder R., Grimme S., Hamaekers J. ConfRank: Improving GFN-FF Conformer Ranking with Pairwise Training. – Chemistry, 2024. – DOI: 10.26434/chemrxiv-2024-tm991.
2. Oerder R., Hölzer C., Hamaekers J. ConfRank+: Extending Conformer Ranking to Charged Molecules // Journal of Chemical Information and Modeling. – American Chemical Society, 2025. – Vol. 65, № 16. – P. 8664–8678. – DOI: 10.1021/acs.jcim.5c01259.
3. Rudorff G.F. von, Heinen S.N., Bragato M., Lilienfeld O.A. von. Thousands of reactants and transition states for competing E2 and SN2 reactions: arXiv:2006.00504. – arXiv, 2020. – DOI: 10.48550/arXiv.2006.00504.
4. Kovács D.P., Moore J.H., Browning N.J., Batatia I., Horton J.T., Pu Y., Kapil V., Witt W.C., Magdău I.-B., Cole D.J., Csányi G. MACE-OFF: Short-Range Transferable Machine Learning Force Fields for Organic Molecules // Journal of the American Chemical Society. – American Chemical Society, 2025. – Vol. 147, № 21. – P. 17598–17611. – DOI: 10.1021/jacs.4c07099.
5. Mann E.L., Wagen C.C., Vandezande J.E., Wagen A.M., Schneider S.C. Egret-1: Pretrained Neural Network Potentials for Efficient and Accurate Bioorganic Simulation: arXiv:2504.20955. – arXiv, 2025. – DOI: 10.48550/arXiv.2504.20955.

# ВОЗМОЖНОСТЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ ПУТЕЙ ДЕСТРУКЦИИ МОЛЕКУЛ РОДАМИНА В, В ПЛАЗМЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА

Белова Н.В., Гусев Г.И., Заварихин И.В., Мостова Е.М., Гущин А.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет

Промышленные предприятия являются одним из наиболее значимых источников поступления в водные объекты органических загрязнителей. Большинство органических загрязнителей влияют на кислородный режим водоемов, в результате чего за счет протекания окислительных процессов наблюдается снижение содержания растворенного кислорода в воде, что приводит к развитию гипоксии и массовым заморам рыб и других водных организмов. Также большинство органических соединений обладают высокой токсичностью и подвергаются процессу трансформации в окружающей среде. Использование плазменных технологий в очистке сточных вод представляет собой одну из наиболее передовых и эффективных методик для удаления органических и неорганических загрязнителей [1]. Плазма характеризуется наличием свободных электронов, ионов и нейтральных частиц, что делает её чрезвычайно реакционноспособной. В контексте очистки сточных вод плазменные технологии используют эту высокую реакционную способность для разрушения стойких органических загрязнителей, дезинфекции и удаления тяжелых металлов. К наиболее распространенным типам реализации плазменных разрядов, используемых для очистки сточных вод, относятся барьерный, тлеющий, коронный разряд и дуговой разряды. При этом идентификация промежуточных продуктов деструкции обычно проводится на основании традиционных методов уже после обработки растворов, содержащих загрязняющие вещества, например красители. Исследований, в которых полученные результаты подтверждались бы квантово-химическими расчетами, практически нет.

В рамках данного исследования, на основании квантово-химических расчетов проведен анализ распределения электронной плотности в молекуле красителя родамина В (рис. 1) с целью определения путей распада молекулы в условиях неравновесной плазмы диэлектрического барьерного разряда. Квантово-химические расчеты выполнены в программном комплексе GAUSSIAN 16 [2], в рамках теории функционала плотности (DFT), с использованием трехпараметрического гибридного функционала B3LYP и корреляционно-согласованного базисного набора (cc-pVTZ). Топологический анализ функции распределения электронной плотности  $\rho(r)$  был выполнен с использованием программы AIMAll Professional [3]. Анализ естественных орбиталей выполнен с использованием программы NBO 5G [4] программного комплекса PC GAMESS [5]. Визуализация результатов выполнена с помощью программы ChemCraft [6].

Оптимизированные величины межъядерных расстояний C-C во фрагменте, состоящем из трех колец, а также в фенильном кольце C23-C24-C25-C26-C27-C28, не соответствуют значениям ни для чисто одинарных, ни для двойных связей. Это косвенно указывает на существование  $\pi$ -сопряжения в этих фрагментах. В схеме NBO такое  $\pi$ -сопряжение описывается донорно-акцепторными взаимодействиями. Так, например, энергия взаимодействия ( $E^{(2)}$ ), рассчитанная в рамках теории возмущений 2 порядка, для взаимодействия  $\pi(C10-C12) \rightarrow \pi^*(C13-C14)$  составляет 33.4 ккал/моль, а для  $\pi(C24-C25) \rightarrow \pi^*(C23-C28)$  22.4 ккал/моль. Кроме того, обнаружены значительные донорно-акцепторные взаимодействия, обусловленные переносом электронной плотности с неподеленных пар атомов азота на разрыхляющие орбитали ( $E^{(2)}(lp_1(N6) \rightarrow \pi^*(C10-C12)) = 61.7$  ккал/моль), что приводит к изменению свойств связей C-N. В результате наличия общей  $\pi$ -сопряженной системы фрагмент из трех колец с двумя мотивами -N-C<sub>2</sub> образует общую плоскостную структуру. Две группы -NH<sub>2</sub> этильных радикалов расположены по разные стороны от основного плоского фрагмента молекулы. Величина угла N6-C2-C32 составляет

113,7°. Четвертый циклический фрагмент повернут относительно плоскости трехкольцевого фрагмента на 68,1° и, таким образом, не образует с ним единой сопряженной системы. Судя по значениям равновесных длин связей, только C29-O7 в группе COOH может считаться чистой двойной связью в молекуле. Следовательно, данная связь должна обладать высокой прочностью.

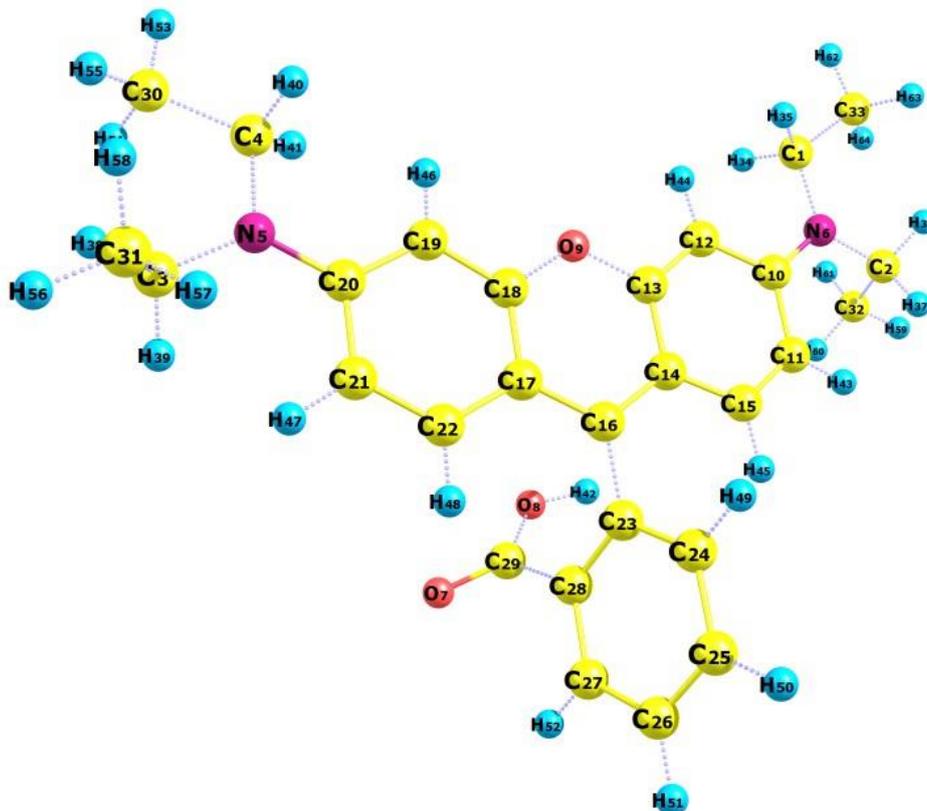


Рис. 1. Молекула красителя родамин В (RhB). Нумерация атомов

Для анализа свойств связей в молекуле использованы наиболее важные топологические свойства электронной плотности в критических точках связи (ВСП). Очевидно, что электронная плотность в ВСП,  $\rho$ , коррелирует с соответствующим расстоянием между связями. Отрицательные значения лапласиана ( $\nabla^2\rho$ ) и полной электронной энергии ( $H(r_p) = G(r_p) + V(r_p)$ ) для большинства ВСП указывают на ковалентный характер всех химических связей в исследуемой молекуле. Одновременно были обнаружены четыре слабых внутримолекулярных взаимодействия: H41...H46, H39...H47, H35...H44, H37...H43. Эти внутримолекулярные взаимодействия H...H характеризуются в рамках QTAИМ как «closed-shell interactions», поскольку в ВСП низкое значение электронной плотности, положительные значения лапласиана, а величина локальной электронной плотности энергии, близка к нулю. Такие взаимодействия вносят вклад в энергию стабилизации свободной молекулы [7] и кристаллической упаковки [8]. Согласно авторам [9], энергия взаимодействия водород-водород  $E_{int}$  связана с плотностью потенциальной энергии  $V(r_p)$  в ВСП и может быть выражена как  $E_{int} = -1/2 V(r_p)$ . Таким образом, энергия стабилизации каждого взаимодействия H...H в RhB составляет около 14,4 кДж/моль на атомную единицу объема.

Следует отметить некоторые различия в зарядах на атомах, полученных методами НРА, анализа естественного распределения зарядов, и в рамках QTAИМ, хотя общие тенденции в значениях сохраняются. Метод НРА рассматривает связи С-Н как заметно более полярные, чем в анализе QTAИМ, со значительным смещением электронной плотности от атомов водорода. Оба подхода показывают, что наибольшие отрицательные заряды будут сконцентрированы на всех атомах кислорода и азота. Наибольший положительный заряд

наблюдается на атоме C29, что соответствует значительному оттоку электронной плотности от него к соседним атомам.

Топологические значения индекса электронной делокализации  $\delta$  можно рассматривать как характеристики порядка связи. Эти значения удовлетворительно согласуются с индексами связей Виберга и, так же, как и значения длин связей, не соответствуют представлениям о чисто одинарных или двойных связях для всех С-С во всех кольцах. В качестве дополнительного критерия вклада  $\pi$ -составляющей связи в анализе QТАИМ используется характеристика: эллиптичность связи  $\epsilon$ . Эллиптичность связи определяет отношение отрицательных значений кривизны  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  в ВСП и может быть вычислена с помощью уравнения  $\epsilon = \lambda_1/\lambda_2 - 1$ . Следовательно, для одинарных и тройных связей (где  $\lambda_1 = \lambda_2$ ) значение  $\epsilon$  равно нулю, и связи являются цилиндрически симметричными. Согласно этим критериям, связи С-С в кольцах обладают выраженным  $\pi$ -характером (по сравнению с  $\epsilon = 0,200$  для бензола [10], например,  $\epsilon(\text{C12-C13}) = 0,278$ ,  $\epsilon(\text{C14-C16}) = 0,182$ ,  $\epsilon(\text{C23-C24}) = 0,208$ ). Отметим, что значение эллиптичности  $\epsilon = 0,019$  для связей О9-С13 и О9-С18 довольно мало, а значение индекса делокализации ( $\delta = 0,897$ ) соответствует одинарной (сигма) связи, несмотря на короткие расстояния между связями. Кроме того, значение угла С13-О9-С18 составляет 121,4 град., хотя, согласно анализу NBO атом О9 находится в состоянии  $sp^2$ -гибридизации, и, казалось бы, должен быть включен в общую  $\pi$ -систему.

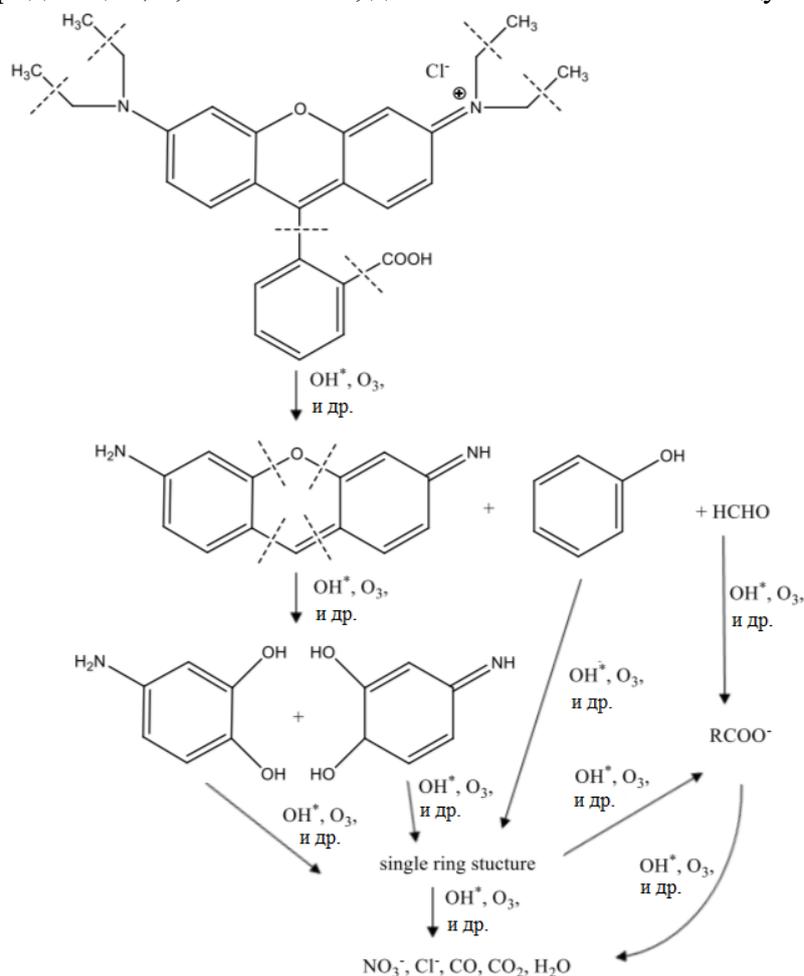


Рис. 2. Схема деструкции красителя родамина В (RhB) в плазме ДБР [11]

Для изучения ароматичности в кольцах RhB были рассчитаны ядерно-независимые химические сдвиги NICS(1). Все значения NICS были вычислены с использованием стандартного метода GIAO, реализованного в программном пакете Gaussian. Вычисленные значения NICS(1): -7,35 (C10-C11-C15-C14-C12), -7,01 (C17-C18-C19-C20-C21-C22), -8,99 (C23-C24-C25-C26-C27-C28) и только -2,81 (O9-C13-C14-C16-C17-C18). В соответствии со

всем вышеизложенным мы заключаем, что атом O9, действительно, не включен в единую  $\pi$ -систему, и связи O9-C13 и O9-C18 следует рассматривать как одинарные. Таким образом, деструкция плоского фрагмента из трех колец пойдет именно по связям O-C. Кроме того, большое значение NICS(1) для кольца C23-C24-C25-C26-C27-C28 (даже по сравнению с -8,43 для бензольного кольца), наряду с высокими значениями эллиптичности ( $\epsilon$ ) и индекса делокализации ( $\delta$ ) всех связей в цикле, указывает на его высокую стабильность.

Основываясь на больших значениях индексов эллиптичности и делокализации, а также индексов Виберга для связей C11-C15, C12-C13, C18-C19 и C21-C22 можно сделать вывод о их значительной прочности. Таким образом, следует ожидать, что фенильные (Ph) кольца будут сохраняться на начальных стадиях деструкции.

По-видимому, первоначально произойдет разрыв связей C4-C30, N5-C4, N5-C3, C3-C31, C1-C33, N6-C1, N6-C2, C2-C32, C16-C23, C29-O8, C28-C29, которые можно охарактеризовать как одинарные связи с большой длиной и низким порядком связи, а также могут быть элиминированы радикалы  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{COOH}$ , а также  $-\text{NH}_2$  или  $-\text{OH}$ . Явное разрушение трехкольцевого фрагмента предполагает разрыв связей в центральном неароматическом кольце. В результате при последующем разрушении могут образоваться  $-\text{Ph}$ ,  $\text{Ph-OH}$ ,  $\text{Ph-NH}$ ,  $\text{Ph-NH}_2$ , а также  $\text{NH}_2\text{-Ph(OH)}_2$  или  $\text{NH}_2\text{-Ph(OH)}_2$ .

Сделанные в данной работе выводы о путях деструкции молекулы RhV полностью совпадают со схемой, предложенной авторами [11] (рис.2), что говорит о высокой предсказательной способности анализа распределения электронной плотности на основании квантово-химических расчетов.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 25-23-20200).*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.*

1. Гусев Г.И., Гушин А.А., Гриневич В.И., Рыбкин В.В., Извекова Т.В., Шаронов А.В. Обработка сточных вод, содержащих 2,4-дихлорофенол, в плазме диэлектрического барьерного разряда. //Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2020. Т. 63, Вып. 7. С. 88-94.
2. M.J. Frisch, et.al. Gaussian<sup>®</sup>16 Revision C.01. 2016.
3. T.A. Keith, AIMAll, TK Gristmill Software, Overland Park, KS, USA, 2016
4. E.D. Glendening, J. Badenhoop, K. A.E. Reed, J.E. Carpenter, J.A. Bohmann, C.M. Morales, F. Weinhold, NBO 5.G., 2004, <http://www.chem.wisc.edu/~nbo5>, 2004
5. A.A. Granovsky, PC GAMESS version 7.1 (Firefly), <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
6. G.A. Zhurko, D.A. Zhurko, ChemCraft version 1.6 (build 312), <http://www.chemcraftprog.com/index.html>
7. C.F. Matta, J. Hernandez-Trujillo, T.H. Tang, R.F.W. Bader, Hydrogen-hydrogen bonding: a stabilizing interaction in molecules and crystals.// Chem. Eur. J. 2003.V.9.P. 1940-1951.
8. D.J. Wolstenholme, C.F. Matta, T.S. Cameron, Experimental and theoretical electron density study of a highly twisted polycyclic aromatic hydrocarbon: 4-Methyl-[4]helicene.// J. Phys. Chem. 2007. A 111. P. 8803-8813.
9. E. Espinosa, E. Molins, C. Lecomte, Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities, Chem. Phys. Lett. 285 (1998) 170-173.
10. R. M. Lobayan, A. H. Jubert, M. G. Vitale, A. B. Pomilo, Conformational and electronic (AIM/NBO) study of unsubstituted A-type dimeric proanthocyanidin., J. Mol. Model.15 (2009) 537-550.
11. Butman M.F., Gushchin A.A., Ovchinnikov N.L., Gusev G.I., Zinenko N.V., Karamysheva S.P., Krämer K.W. Synergistic Effect of Dielectric Barrier Discharge Plasma and TiO<sub>2</sub>-Pillared Montmorillonite on the Degradation of Rhodamine B in an Aqueous Solution. Catalysts. 2020. V. 10. P. 359.

# МЕТОДЫ НЕАДИАБАТИЧЕСКОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ В ФОТОХИМИИ

Боченкова А.В.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Моделирование неадиабатической молекулярной динамики – фундаментальная задача в фотохимии, ключом к решению которой служит точное описание топографии поверхностей потенциальной энергии основного и электронно-возбужденных состояний, их пересечений и механизмов безызлучательных переходов. В докладе будут представлены современные подходы к решению этой задачи, включающие высокоточное моделирование электронной структуры методом многоконфигурационной квазивырожденной теории возмущений (XMCQDPT2) и моделирование сверхбыстрой динамики релаксации в рамках смешанного квантово-классического подхода (trajectory surface hopping). Эффективность данного методологического подхода будет продемонстрирована на примере фотохимии катиона метаниминия ( $\text{CH}_2\text{NH}_2^+$ ) – ключевой модельной системы, выступающей как простейшим аналогом биологических хромофоров, так и важным прекурсором в сложной органической химии азотно-метановой атмосферы Титана, крупнейшего спутника Сатурна.

Несмотря на установленные ранее основные фотохимические пути электронной релаксации, включающие разрыв связи C–N и фотоизомеризацию, нами открыт и детально исследован новый канал фотолиза, приводящий к образованию протонированной синильной кислоты  $\text{HCNH}^+$ – доминирующего катиона в ионосфере Титана. С помощью высокоуровневых *ab initio* расчетов (XMCQDPT2, SA(3)-CASSCF(12,12)/aug-cc-pVDZ) [1] идентифицирован ранее неизвестный тип конического пересечения  $S_1/S_0$ , который приводит к согласованному отщеплению двух атомов водорода от углеродного центра молекулы с образованием карбена  $\text{CNH}_2^+$  в качестве прямого предшественника конечного продукта. Моделирование неадиабатической динамики с помощью метода FSSH (fewest switches surface hopping) подтверждает существование прямого канала элиминирования молекулярного водорода после оптического возбуждения катиона метаниминия. Наиболее значимым результатом является демонстрация возможности фотохимического контроля: многомасштабное моделирование, ускоренное машинным обучением, показало, что селективное колебательное возбуждение позволяет увеличить квантовый выход нового канала фотодиссоциации.

Таким образом, в работе предложен новый механизм фотолитического образования  $\text{HCNH}^+$  в атмосфере Титана [2]. Методологически работа демонстрирует важность комбинированного подхода, в котором высокоточные квантово-химические расчеты, необходимые для корректного описания критических областей поверхностей потенциальной энергии, таких как конические пересечения, объединены с эффективными методами машинного обучения для моделирования полномасштабной неадиабатической динамики. Показана принципиальная возможность вибронного контроля, открывающая перспективы для управления фотохимическими процессами в широком классе сложных молекулярных систем.

*Работа выполнена при поддержке РФФ (грант № 24-43-00041) с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова, а также вычислительного кластера лаборатории квантовой фотодинамики RSC Tornado, закупленного по программе развития МГУ имени М.В. Ломоносова.*

1. Bochenkova A.V. Multiconfigurational methods including XMCQDPT2 theory for excited states of light-sensitive biosystems. // In: Yanez, Manuel and Boyd, Russell J. (eds.) Comprehensive Computational Chemistry. Oxford: Elsevier. 2024. Vol. 4. pp. 141–157.

2. Chistikov D.N., Radzikovitsky P.M., Popov D.S., Dudakov I.V., Korolev V.V., Bochenkov V.E., Bochenkova A.V. Machine learning photodynamics unveils a controlled  $\text{H}_2$  loss channel in the methaniminium cation. // J. Phys. Chem. Lett. 2025. doi: 10.1021/acs.jpcclett.5c03196.

# КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТЕТРАПЕПТИДА НАЕЕ С ПОЛЯРНЫМИ АМИНОКИСЛОТАМИ

Брыксин К.А.<sup>1</sup>, Пластун И.Л.<sup>1</sup>, Яковлев Р.Ю.<sup>2</sup>, Козин С.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина

<sup>2</sup>ООО «Протеоника», Москва

Синтетический тетрапептид Ac-His-Ala-Glu-Glu-NH<sub>2</sub> с N-терминальной ацетильной группой и C-терминальной амидной группой (НАЕЕ) является веществом, которое может использоваться для восстановления функции нейронов человека [1]. Применение этого тетрапептида может быть эффективно при лечении нейродегенеративных заболеваний, в частности, болезни Альцгеймера и болезни Паркинсона [2].

Нейродегенеративные заболевания имеют ряд общих факторов развития и целый ряд других обобщающих механизмов [3], что может связывать болезнь Альцгеймера (БА), сосудистую деменцию, нейродегенерацию при рассеянном склерозе (РС), болезнь Паркинсона, а также болезнь Альцгеймера в условиях активации системного воспаления [4]. Воспаление относится к типовым патологическим процессам организма человека. Типовой патологический процесс проявляется определенным набором характерных признаков. В настоящее время считается, что нейродегенеративный процесс является вторичным по отношению к воспалительному [5].

Физиологически активная «развёрнутая» конформация НАЕЕ наилучшим образом стабилизируется в цинковых комплексах НАЕЕ с аминокислотами, в которых цинк находится на межмолекулярном интерфейсе. В рамках исследования был проведен анализ структур и ИК спектров цинковых комплексов тетрапептида НАЕЕ с аминокислотами. В качестве аминокислот были выбраны серин, глутамин и аспарагин, так как эти аминокислоты являются полярными незаряженными и участвуют в образовании водородных связей в белках, также было проведено сравнение расчётных параметров с экспериментальными спектрами молекулярных комплексов.

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

Экспериментальные спектры были сняты с помощью ИК Фурье спектрометра SpectrumTwo с приставкой диффузного отражения DiffusIR в диапазоне 650-4000 см<sup>-1</sup>.

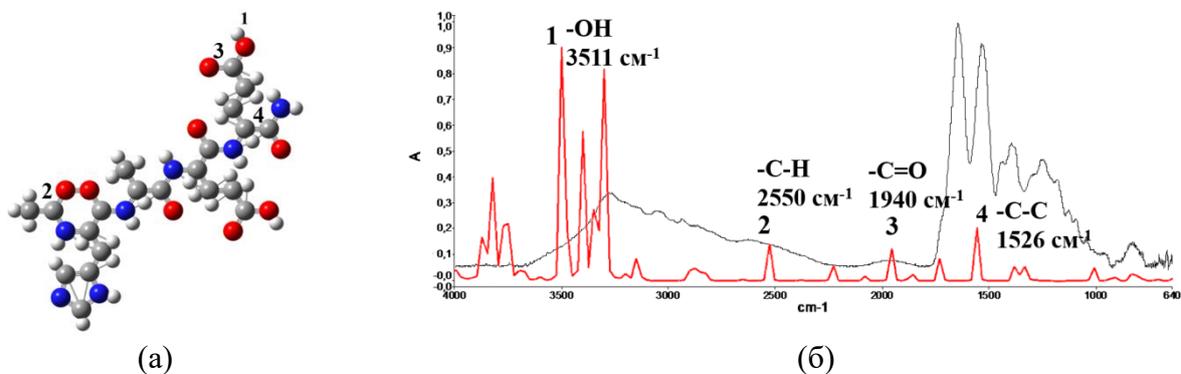


Рис. 1. Рассчитанная структура (а) и ИК спектры (б) тетрапептида НАЕЕ. Рассчитанный спектр на рисунке (б) обозначен красным цветом, экспериментальный – черным цветом

На первом этапе было проведено исследование структуры и ИК спектра молекулы тетрапептида НАЕЕ, а также сравнение рассчитанного и экспериментального ИК спектра. Структура и спектры молекулы тетрапептида приведены на рисунке 1.

На рисунке 1 видны пики в высокочастотной области спектра, соответствующие колебаниям -ОН-группы. Пик, который будет использоваться для присоединения аминокислот, обозначен цифрой 1 и соответствует частоте  $3511 \text{ см}^{-1}$ .

На основе анализа ИК спектра тетрапептида НАЕЕ были выявлены частоты валентных колебаний групп, входящих в его состав. На спектре видны пики полос, соответствующие валентным колебаниям следующих групп: колебания связи -С-С- на частоте  $1526 \text{ см}^{-1}$ , колебания связи -С=О на частоте  $1940 \text{ см}^{-1}$ , валентные колебания связи -С-Н на частоте  $2550 \text{ см}^{-1}$ , а также колебания связи -ОН на частоте  $3511 \text{ см}^{-1}$ .

Следующим этапом было присоединение молекул аминокислот к молекуле тетрапептида НАЕЕ через  $\text{ZnSO}_4$ , а также анализ образовавшихся водородных связей полученных молекулярных комплексов. Рассчитанные структуры и ИК спектры молекулярных комплексов приведены на рисунке 2. На рисунках также приведены частоты основных валентных колебаний молекулярных комплексов.

Также на основании расчетов был проведен анализ образующихся водородных связей для каждого молекулярного комплекса. Сравнительный анализ параметров образующихся водородных связей приведён в таблице 2.

В соответствии с классификацией водородных связей [7], сильным водородным связям соответствует энергия  $14,34 - 28,65 \text{ kkal/mol}$ , длина связи  $1,2-1,5 \text{ \AA}$  и длина водородного мостика  $2,2-2,5 \text{ \AA}$ , средние связи характеризуются энергией  $3,82 - 14,43 \text{ kkal/mol}$ , длиной связи  $1,5-2,2 \text{ \AA}$  и длиной водородного мостика  $2,5 - 3,2 \text{ \AA}$ , слабым связям соответствует энергия менее  $2,87 \text{ kkal/mol}$ , длина связи  $2,2-3,2 \text{ \AA}$  и длина водородного мостика  $3,2-4,0 \text{ \AA}$ .

Рассчитанные значения энергии, полученные в программном комплексе Gaussian, с целью верификации результатов сверялись со значениями, полученными по эмпирической формуле Иогансена:

$$-\Delta H = 0,3 \cdot \sqrt{(\Delta \nu - 40)}, (1)$$

где  $-\Delta H$  – приращение энтальпии, являющееся термодинамической мерой энергии связи,  $\Delta \nu$  – величина частотного сдвига валентных колебаний водородных связей ( $\Delta H$ ,  $\text{kkal/mol}$ ,  $\Delta \nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ).

В рамках анализа спектральных данных было выявлено, что в молекулярном комплексе тетрапептида НАЕЕ с серином через  $\text{ZnSO}_4$  длина связи равна  $1,47 \text{ \AA}$ , длина водородного мостика равна  $2,44 \text{ \AA}$ , энергия связи равна  $5,7 \text{ kkal/mol}$ . Для молекулярного комплекса тетрапептида с глутамином длина связи равна  $1,6 \text{ \AA}$ , длина водородного мостика равна  $2,6 \text{ \AA}$ , энергия связи равна  $9,1 \text{ kkal/mol}$ . При анализе водородных связей в молекулярном комплексе тетрапептида НАЕЕ через  $\text{ZnSO}_4$  с аспарагином были получены следующие результаты: длина связи равна  $1,46 \text{ \AA}$ , длина водородного мостика равна  $2,46 \text{ \AA}$ , энергия связи равна  $7,8 \text{ kkal/mol}$ .

Помимо этого, из рассчитанных ИК спектров молекулярных комплексов видно, что произошел сдвиг частот пиков, а также увеличение интенсивности валентных колебаний групп -С-С-, -С=О и -С-Н.

Проведённый анализ спектральных данных позволяет установить, что при формировании молекулярных комплексов тетрапептида НАЕЕ с полярными аминокислотами между компонентами системы возникают водородные связи средней силы. Наличие таких взаимодействий указывает на достаточно устойчивую, но при этом динамичную структуру комплексов, способную сохранять целостность в физиологических условиях без избыточной жёсткости молекулярной упаковки.

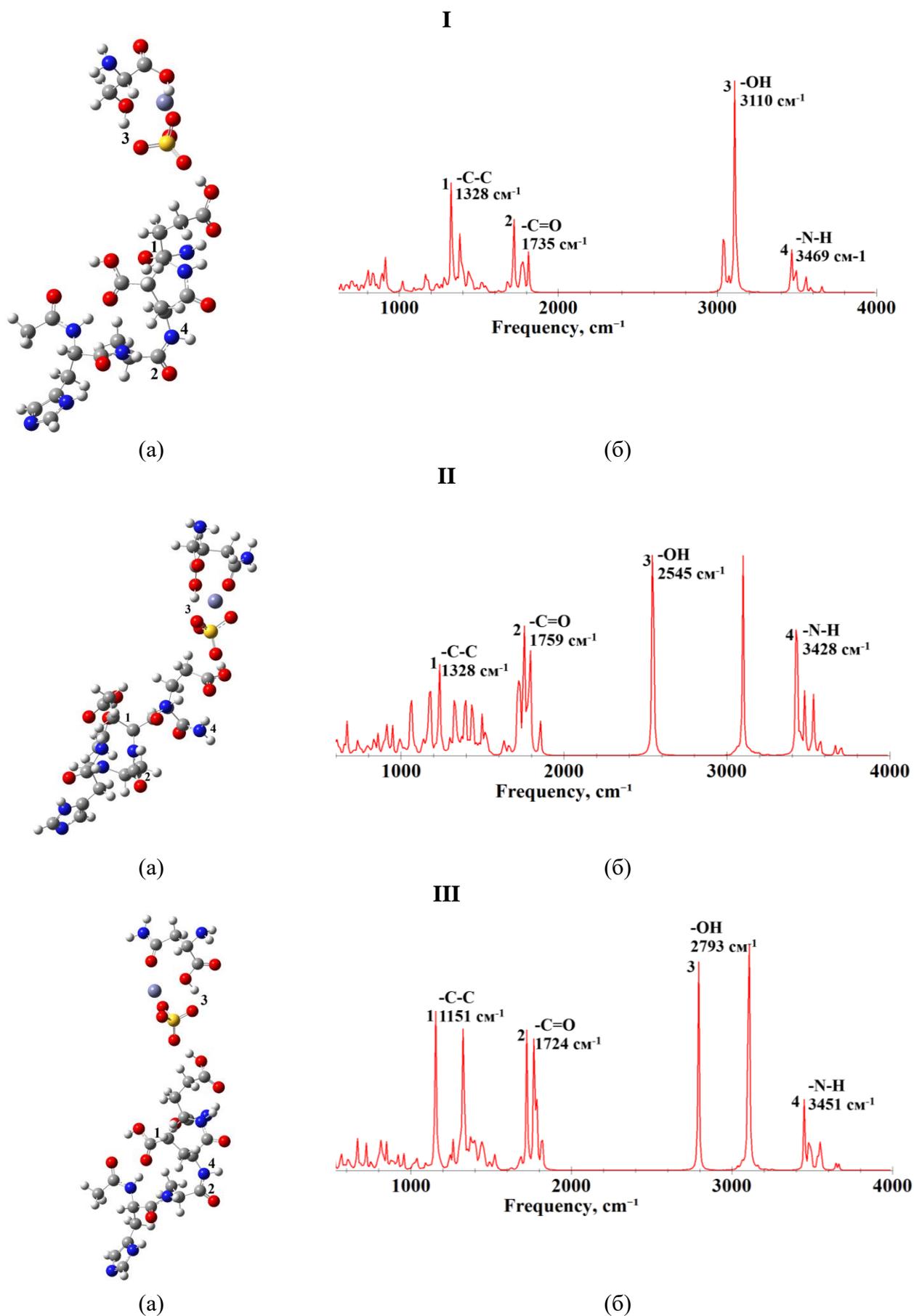


Рис. 2. Рассчитанные структуры (а) и ИК спектры (б) молекулярных комплексов молекулярных комплексов тетрапептида НАЕЕс серином (I), глутамином (II) и аспарагином (III)

Рассчитанные параметры водородных связей комплексов тетрапептида НАЕЕ  
с аминокислотами

Номер связи	Тип связи	Дли на Н-связ и, Å	Длина водородного мостика, Å	Частота, см <sup>-1</sup>	Частотный сдвиг Δν, см <sup>-1</sup>	Энергия связи -ΔН, kkal/mol	Интенсивность I <sub>IR</sub> , km/mol
НАЕЕ-ZnSO <sub>4</sub> -Серин	О-Н...О	1,47	2,44	3110	209	5,7	2300
НАЕЕ-ZnSO <sub>4</sub> -Глутамин	О-Н...О	1,6	2,6	2545	966	9,1	2098
НАЕЕ-ZnSO <sub>4</sub> -Аспарагин	О-Н...О	1,46	2,46	2793	718	7,8	1721

Полученные результаты свидетельствуют о том, что цинковые комплексы тетрапептида НАЕЕ с аминокислотами обладают благоприятными структурно-конформационными характеристиками и могут рассматриваться как перспективные объекты для разработки фармакологических препаратов. В частности, установлено, что в составе данных комплексов тетрапептид НАЕЕ стабилизируется в «развёрнутой» конформации, которая является наиболее предпочтительной для проявления его биологической и физиологической активности.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (РНФ) № 25-22-00258, <https://rscf.ru/project/25-22-00258/>*

1. Козин С.А., Копылов А.Т., Карпова Е.М., Яковлев Р.Ю. Синтетический тетрапептид НАЕЕ и его производные, предназначенные для восстановления функции нейронов человека: патент RU 2822603 С1 Рос. Федерация, МПК А61К 38/07, А61Р 25/00, А61Р 43/00. 2023. 28 с.
2. Kozin S.A., Kechko O.I., Adzhubei A.A., Makarov A.A., Mitkevich V.A. Switching on/off amyloid plaque formation in transgenic animal models of Alzheimer's disease // International Journal of Molecular Sciences. 2024. Vol. 25, No. 1. P. 72.
3. Литвиненко И.В., Красаков И.В., Бисага Г.Н. и др. Современная концепция патогенеза нейродегенеративных заболеваний и терапевтическая стратегия // Журнал неврологии и психиатрии им. С.С. Корсакова. 2017. Т. 117, № 6-2. С. 3–10.
4. Williams-Gray C.H., Wijeyekoon R., Yarnall A.J. Et al. Serum immune markers and disease progression in an incident Parkinson's disease cohort (ICICLE-PD) // Movement Disorders. 2016. Vol. 31, No. 7. P. 995–1003.
5. Mostafa A., Jalilvand S., Shoja Z. Et al. Multiple sclerosis-associated retrovirus, Epstein-Barr virus, and vitamin D status in patients with relapsing remitting multiple sclerosis // Journal of Medical Virology. 2017.
6. Попл Дж.А. Квантово-химические модели // Успехи физических наук. 2002. Т. 172, № 3. С. 349–356.
7. Сид Дж. В., Этвуд Дж. Л. Супрамолекулярная химия: в 2 т. М.: Академкнига. 2007. Т. 1. С. 479.

# НОВЫЙ СПОСОБ РАЗРАБОТКИ И ОПТИМИЗАЦИИ БАЗИСНЫХ НАБОРОВ

Быкова С.К.<sup>1,2</sup>, Вельмискина Ю.А.<sup>1</sup>, Ломаев Д.Д.<sup>1,3</sup>, Медведев М.Г.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва

<sup>2</sup>РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва

<sup>3</sup>Высшая школа Экономики, г. Москва

Теоретическое количественное предсказание барьеров химических реакций, энергий связи, потенциалов ионизации и др. обычно опирается на расчет электронной энергии методами теорий волновых функций и функционала плотности. Такие расчеты, в свою очередь, требуют описания электронной структуры исследуемой системы, для которого используются наборы базисных функций. Вычислительная сложность задачи пропорциональна количеству базисных функций в наборе; это количество, в свою очередь, зависит от выбранного стандартного базисного набора и количества атомов.

Использование базисного набора с меньшим количеством функций на каждый атом позволяет рассчитывать системы с большим количеством атомов. Ускорение расчета при этом делается в ущерб точности описания электронной плотности системы. Таким образом, задача как можно более точного описания системы при как можно меньшем числе базисных функций является неизменно актуальной [1].

Одним из способов уменьшения времени расчетов является «проецирование» базисных функций (молекулярных орбиталей) из одного базисного набора в другой. Расчет может быть проведен в маленьком базисном наборе, затем полученная электронная плотность использована в качестве начального приближения для расчетов с использованием большего базисного набора. Возможен, однако, и обратный случай, когда больший базисный набор проецируется в меньший, что позволяет получить более правильное описание электронной плотности для данной геометрии, чем возможно получить сведением самосогласованного поля (ССП) маленького базиса.

Оптимизация базисного набора таким образом, чтобы минимизировать ошибку в описании энергий на плотностях, полученных проецированием плотностей большего базисного набора с последующим сведением СПП может позволить получить набор, оптимально описывающий электронную плотность, более близкую к точной на данной системе.

В данной работе была проведена именно такая оптимизация в пространстве параметров базисных функций def2-SVP [2] на наборе C-H структур. В качестве больших базисных наборов были выбраны aug-cc-pVQZ [3] и def2QZVPP [2]. Оптимизация геометрий молекул и расчёт электронной плотности осуществлялся функционалом PBE0 [1] при помощи программного пакета Gaussian 16 G. База данных молекулярных структур была разделена на тренировочный и тестовый наборы. Обнаружено, что оптимизированная версия def2-SVP действительно демонстрирует большую точность в описании энергий активации реакций изомеризации из тестового набора, нежели оригинальный def2-SVP.

1. Adamo C., Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model // *J. Chem. Phys.* 1999. Т. 110, № 13. С. 6158–6170. DOI: 10.1063/1.478522.

2. 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 // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2005. – Т. 7. – №. 18. – С. 3297-3305.

3. Dunning Jr T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen // *The Journal of chemical physics*. – 1989. – Т. 90. – №. 2. – С. 1007-1023.

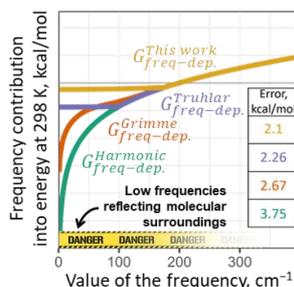
# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЧИСЛЕННО СТАБИЛЬНОГО ПРИБЛИЖЕНИЯ ДЛЯ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЭНТРОПИИ ПОЗВОЛЯЕТ ПОЛУЧАТЬ ТОЧНУЮ СВОБОДНУЮ ЭНЕРГИЮ НА ОСНОВАНИИ ЧАСТОТ ИЗ ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Вельмискина Ю.А., Медведев М.Г.

ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

Термическая поправка к свободной энергии Гиббса состоит из колебательных, вращательных и поступательных вкладов энтальпии и энтропии. Колебательные вклады обычно составляют небольшую долю по сравнению с остальными – несколько ккал/моль – однако ошибки в их оценке могут быть существенными и заметно влиять на результаты моделирования.

В большинстве квантово-химических пакетов реализована гармоническая модель расчёта вкладов колебательных частот в энтропию, которая, как мы обнаружили ранее, является чрезвычайно чувствительной к ошибкам в значениях низких частот колебаний (примерно  $<300\text{ см}^{-1}$ ) [1]. Для решения этой проблемы нами была предложена надежная модель колебательной энтропии [1], основанная на приближении Трулара [2], но с пороговым значением  $175\text{ см}^{-1}$  и дополнительными улучшениями. Этот подход продемонстрировал наилучшую точность и численную стабильность при тестировании на экспериментально измеренных энергиях 12 реакций комплексообразования.



Вклады различных частот в колебательную часть свободной энергии при 298 К с использованием гармонического и квазигармонических приближений

В рамках продолжения данной работы мы показали, что использование предложенного нами подхода также позволяет уйти от необходимости расчёта гармонических частот на том же уровне теории, который использовался при оптимизации геометрии. Недорогие силовые поля и полуэмпирические методы семейства GFN могут быть использованы для точного прогнозирования колебательных вкладов в свободную энергию Гиббса, при использовании предложенного нами подхода. На том же наборе реакций такой подход обеспечивает среднюю абсолютную ошибку 2,0–2,1 ккал/моль вне зависимости от метода (GFN1-xTB или  $r^2$ SCAN-3c) на геометриях  $r^2$ SCAN-3c, значительно превосходя ошибку 3,6 ккал/моль метода  $r^2$ SCAN-3c при использовании гармонического приближения. Данный подход позволяет быстро и точно рассчитывать свободные энергии при моделировании молекулярных систем и переходных состояний для химических реакций.

*Работа выполнена при финансовой поддержке данного фонда (проект № 22-73-10124-П).*

1. Velmiskina J.A., Malyshev V.I., Gerasimov I.S., Medvedev M.G. Least popular vibrational entropy model provides the best accuracy and robustness // The Journal of Chemical Physics. – 2025. – Vol. 162, № 12. – P. 124115. – DOI: 10.1063/5.0255622.
2. Ribeiro R.F., et al. Use of Solution-Phase Vibrational Frequencies in Continuum Models for the Free Energy of Solvation // The Journal of Physical Chemistry B. – 2011. – Vol. 115, № 49. – P. 14556–14562. – DOI: 10.1021/jp205508z.

# КЛАССИФИКАЦИЯ УГЛЕРОД-ЛИТИЕВОГО СВЯЗЫВАНИЯ В АГРЕГАТАХ ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ ДЕСКРИПТОРОВ И МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ

Верхов В.А., Мешалкин С.А., Тупикина Е.Ю.

Санкт-Петербургский государственный университет

В работе представлена автоматизированная методология для классификации типов углерод-литиевой (C–Li) связи в агрегатах литийорганических соединений. Реакционная способность этих реагентов в значительной степени определяется их склонностью к ассоциации, природа которой зависит от характера C–Li взаимодействия. Последнее представляет собой непрерывный спектр от классических двухцентровых двухэлектронных (2с–2е) связей до делокализованных многоцентровых (включая трёх-, четырёх- и пятицентровые) и неклассических (невалентных) контактов. Отсутствие универсальной количественной схемы классификации для разнообразных по строению и размеру агрегатов затрудняет предсказание их свойств. Для решения этой задачи предложен подход, интегрирующий расчёты квантовой химии, анализ электронной структуры и методы машинного обучения, применение которых оправдано наличием тщательно построенного, химически разнообразного и полного набора данных.

В рамках исследования был создан репрезентативный набор данных, включающий 81 оптимизированную структуру в газовой фазе агрегатов метиллития, *трет*-бутиллития и фениллития (~ 600 C–Li связей), охватывающий все характерные степени ассоциации от мономера до гексамера. Расчёты выполнены методом DFT (PW6B95-D3(BJ)/def2-TZVPD). Анализ поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) подхода Li к нуклеофилам (рис. 1) и оптимизированных структур выявил определяющее влияние органического заместителя на стерические ограничения, устойчивость агрегатов и доступный набор координационных мотивов.

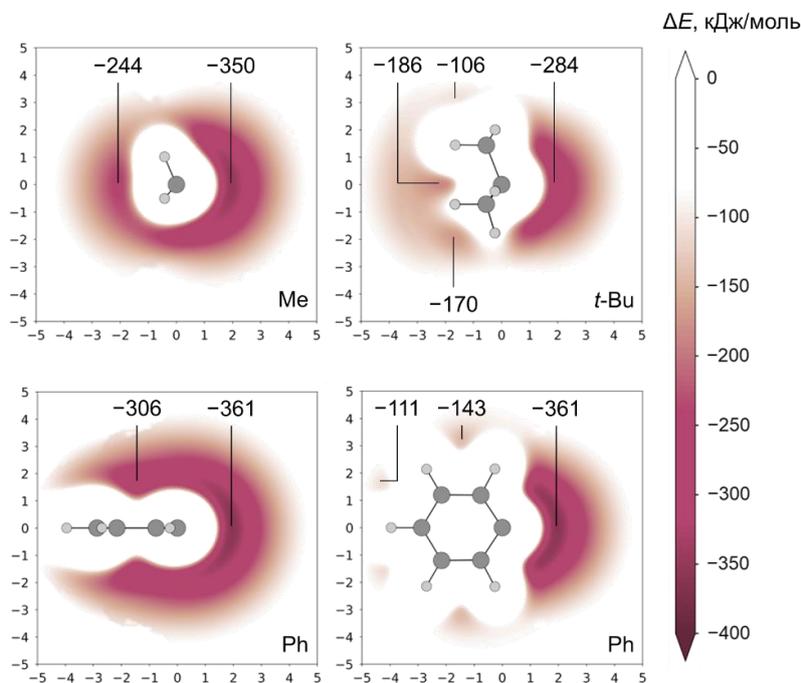


Рис. 1. Срезы поверхностей потенциальной энергии подхода атома Li к фрагментам метила, *трет*-бутила и фенила в различных ориентационных плоскостях. Энергия приведена относительно бесконечного разделения. Значения локальных минимумов указаны в кДж/моль. Расстояние в Å

Для количественного описания взаимодействий использован набор из 20 дескрипторов, охватывающих геометрию связи и электронную структуру. Геометрические параметры включают абсолютные и относительные характеристики: прямое межъядерное расстояние, длину связевого пути, углы ориентации неподелённой электронной пары. Дескрипторы электронной структуры состоят из координат и величин минимумов электронной плотности и электростатического потенциала вдоль связевого пути, а также свойств в критической точке (3,-1) – электронной плотности, лапласиана электронной плотности, плотностей кинетической и потенциальной энергии, значения электростатического потенциала. Важным интегральным параметром является заселенность бассейна функции электронной локализации (ELF), соответствующего неподелённой электронной паре углерода. Статистический анализ корреляций и методы снижения размерности (PCA, t-SNE, UMAP), применённые к этому набору, показали значительное перекрытие классов в низкоразмерных проекциях, что свидетельствовало о нелинейном характере взаимосвязей в пространстве признаков и невозможности построения простой линейной модели классификации. В связи с этим для решения задачи были применены методы машинного обучения, способные учитывать сложные нелинейные зависимости: многозадачная полносвязная нейронная сеть и ансамбль деревьев решений с бутстреп-агрегированием.

Обе модели продемонстрировали высокую точность на валидационной выборке при решении трёх задач классификации: определение типа органического фрагмента (~84%), степени агрегации (~89%) и типа C–Li связи (~84%). Анализ важности признаков, выполненный градиентным методом для нейронной сети и методом пермутационной важности для ансамбля деревьев, единогласно выделил интегральную заселенность бассейна ELF ( $\int_{\text{ELF}} \rho \, dr^3$ ) как наиболее значимый дескриптор. Визуализация в пространстве ключевых дескрипторов показывает чёткое разделение классов для типов связи (рис. 2), в то время как для классификации фрагмента и степени ассоциации наблюдается большее перекрытие, что отражает их слабое влияние на электронную структуру отдельной связи. Полученное соответствие между статистической значимостью дескриптора  $\int_{\text{ELF}} \rho \, dr^3$  и его физическим смыслом (степень ковалентности связи) подтверждает химическую интерпретируемость и логичность выводов, сделанных моделями машинного обучения.

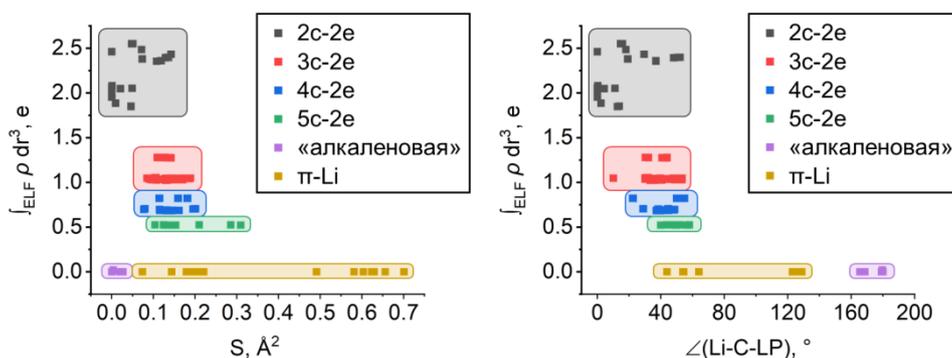


Рис. 2. Визуализация разделения классов в двумерном пространстве ключевых дескрипторов для задачи классификации типа C–Li связи

Таким образом, разработана и проверена автоматизированная методология классификации мотивов C–Li-связывания, основанная на интеграции квантово-химических расчётов и машинного обучения. Выделен минимальный набор интерпретируемых дескрипторов, ключевым из которых является заселенность бассейна ELF. Обученные модели обеспечивают высокую точность различения типов химической связи.

1. Verkhov V.A., Meshalkin S.A., Antonov A.S., Tupikina E.Yu. A data-driven and quantum chemistry-anchored framework for mode lingand classifying carbon–lithium bond in gin organo lithium aggregates. // J. Chem. Phys. 2025. T. 163, № 22. С. 224116.

# КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕТОКСИ-ЗАМЕСТИТЕЛЯ ПРИ АЛЛЕНОВОЙ ГРУППЕ НА ХЕМОСЕЛЕКТИВНОСТЬ ЦИКЛИЗАЦИИ АЛЛЕНИМИДОТИОАТОВ

Витовская О.П., Бобков А.С.

ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет»

В Иркутском институте химии ведутся разработки переключаемого синтеза важнейших гетероциклических соединений: тиофена и пиррола [1]. Экспериментально показано, что взаимодействие 3-замещенного пропина **A** с изотиоцианатом в смешанном растворителе ТГФ/гексан приводит к образованию пропаргил имидотиоата **B**, который предположительно изомеризуется в алленилимитотиоат **C** (Схема). При температуре не выше 15°C происходит нуклеофильное присоединение *S*-аниона по  $\gamma$ -атому алленильной группы с образованием тиофенового цикла **D**. После метилирования **D** происходит выделение из системы 5-замещенных тиофен-2-аминов **E**. При температуре 45–60°C алленилимитотиоат циклизуется путем присоединения *N*-аниона по  $\gamma$ -атому алленильного фрагмента, формируя при этом пирролил-2-тиоляты **F**, метильные производные которых (**G**) также выделяют из системы после взаимодействия с MeI. В этом же исследовании было показано, что при использовании 3-метоксипропина в качестве исходного реагента (**A**) не происходит образование пиррольного цикла даже при повышенной температуре.

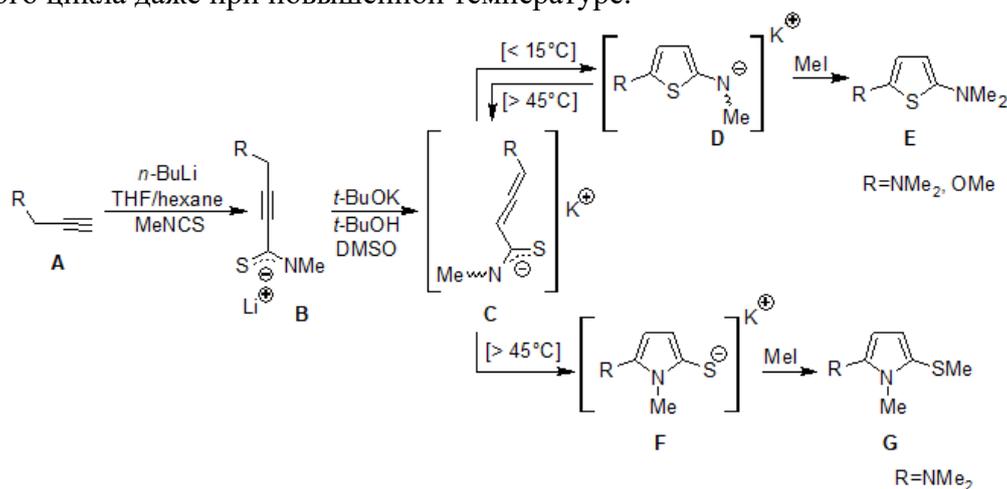


Схема. Образование тиофена и пиррола

Ранее [2] нами было проведено квантово-химическое исследование механизма образования пирролил-2-тиолята и тиофенил-2-азанида из 4-диметиламино-*N*-метилбутадиен-2,3-имидотиоата ( $\text{R} = \text{NMe}_2$ ). Было показано, что кинетически более предпочтительно образование тиофенового цикла ( $\Delta G^\ddagger = 10.8$  ккал/моль). Пиррол в свою очередь образуется путем рециклизации тиофенового кольца ( $\Delta G^\ddagger = 22.4$  ккал/моль) и является продуктом термодинамического контроля.

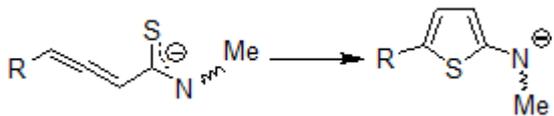
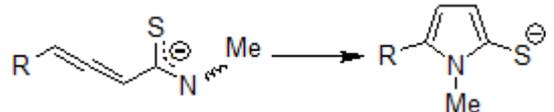
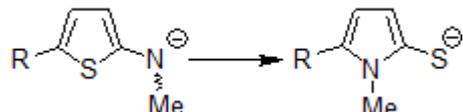
В данной работе нами проведено квантово-химическое исследование механизма образования пирролил-2-тиолята и тиофенил-2-азанида из 4-метокси-*N*-метилбута-2,3-диенимидотиоата ( $\text{R} = \text{OMe}$ ) в рамках комбинированного подхода B2PLYP-D3/6-311+G(2df,2p)//B3LYP/6-31+G\* + IEFPCM с целью выявить влияние заместителя и объяснить отсутствие в продуктах реакции пиррола.

Показано, что образование как тиофена, так и пиррола происходит путем трех элементарных стадий: (1) нуклеофильное присоединение аниона (*S*- или *N*-) по  $\gamma$ -атому алленильного фрагмента с образованием дигетероциклического соединения, (2) протонирование *трет*-бутанолом C4 атома образующегося цикла и (3) депротонирование C5 атома *трет*-бутоксид ионом с образованием ароматического гетероцикла.

Образование тиофена путем нуклеофильного присоединения *S*-аниона к  $\gamma$ -атому алленильного фрагмента осуществляется с барьером активации  $\Delta G^\ddagger = 13.6$  ккал/моль (Таблица). Интересно отметить, что в случае  $R = NMe_2$  циклизация алленилимидотиоата в дигидротиофеновое кольцо, а также протонирование *трет*-бутанолом C4 атома осуществлялось в одну стадию, тогда как в случае  $R = OMe$  локализуется карбанион дигидротиофенового цикла.

Атака  $\gamma$ -атома алленильного фрагмента имидазотиоата *N*-анионом происходит с барьером активации  $\Delta G^\ddagger = 17.8$  ккал/моль. Однако, как и в случае  $R = NMe_2$ , образование пиррола происходит путем рециклизации кинетически предпочтительного на 4.2 ккал/моль тиофенового цикла, поэтому результирующий активационный барьер отсчитывается от тиофенилазида и составляет  $\Delta G^\ddagger = 26.6$  ккал/моль.

Сравнение активационных барьеров ( $\Delta G^\ddagger$ , ккал/моль) конкурирующих реакций образования тиофенового и пиррольного циклов с различными заместителями

Реакция	R	
	NMe <sub>2</sub>	OMe
	10.8	13.6
	12.6	17.8
	22.4	26.6

Замена  $-NMe_2$  на  $-OMe$  значительно повышает барьер активации циклизации алленилимидотиоата в дигидропиррольный цикл ( $\Delta\Delta G^\ddagger = 5.2$  ккал/моль) по сравнению с дигидротиофеновым ( $\Delta\Delta G^\ddagger = 2.8$  ккал/моль). Различия в свободных энергиях активации образования тиофенового цикла и его рециклизации в пиррольный увеличиваются от 11.6 ккал/моль в случае  $R = NMe_2$  до 13.0 ккал/моль для  $R = OMe$ . Результирующий барьер активации образования пиррольного цикла для  $R = OMe$  ( $\Delta G^\ddagger = 26.6$  ккал/моль) становится непреодолим в условиях эксперимента (45°C, 15 мин), что объясняет отсутствие пиррола в продуктах реакции.

Методами квантовой химии исследован механизм образования производных пиррола и тиофена из алленилимидотиоатов. Рассчитанные активационные барьеры согласуются с температурным режимом реакции и объясняют кинетическую предпочтительность образования тиофенового цикла. Оценено влияние заместителя при алленовом фрагменте на энергетические характеристики реакции. Отсутствие пиррола в продуктах в случае метокси-заместителя объясняется слишком высоким активационным барьером рециклизации.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № FZZE-2024-0002.

1. Synthesis of 2,5-bis(*N,N*-dialkylamino)thiophenes or 1-alkyl-2-*N,N*-dialkylamino-5-methylthiopyrroles from propargylic amines and isothiocyanates / O.A. Tarasova, N.A. Nedolya, V.Y. Vvedensky, L. Brandsma, B.A. Trofimov // *Tetrahedron Lett.* 1997. Vol. 38, N. 41. P. 7241–7242.

2. Витовская, О.П. Квантово-химическое исследование механизма образования производных тиофена и пиррола из алленилимидотиоата / О.П. Витовская, Н.В. Тепляшин // *Вестник Иркутского университета: Сборник статей.* — Иркутск: Иркутский государственный университет, 2025. 59–61 с.

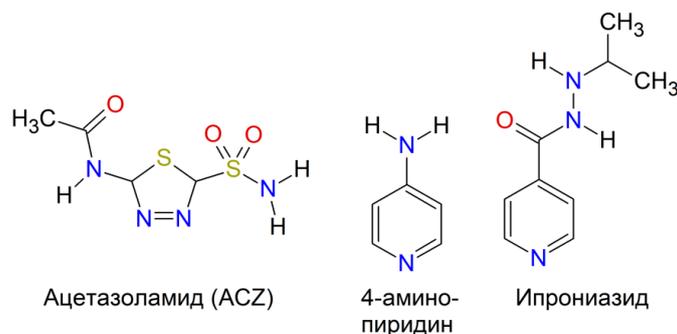
# СТРУКТУРООБРАЗУЮЩИЕ МОТИВЫ И КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ ДИЗАЙН СОКРИСТАЛЛОВ АЦЕТАЗОЛАМИДА

Воронин А.П.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН

Сульфонамиды являются одним из наиболее распространённых классов лекарственных соединений, обладающих большим разнообразием биоактивных производных. Актуальность сульфонамидов подтверждается количеством патентов, зарегистрированных в последние годы и инновационных препаратов, вышедших на рынок. Более половины фармацевтически значимых сульфонамидов имеют сравнительно низкую биодоступность в связи с низкой водной растворимостью. Дизайн многокомпонентных кристаллов с фармацевтически приемлемыми коформерами позволяет улучшить характеристики препаратов, однако существующие экспериментальные методы поиска новых сокристаллов слишком трудоёмки и ненадёжны. Использование методов виртуального скрининга существенно снижает нагрузку на эксперимент и повышает эффективность алгоритмов поиска.

В рамках данного исследования был систематизирован массив данных по топологии водородных связей и упаковке молекул в одно- и многокомпонентных кристаллах ацетазоламида (ACZ) – ингибитора карбоангидразы, применяемого в лечении глаукомы. [1] На основании анализа карт электростатического потенциала и материала Кембриджской базы структурных данных установлены предпочтительные сайты связывания ACZ с различными коформерами (CF), определены и классифицированы основные синтоны водородных связей ACZ-ACZ и ACZ-CF, оценена частота их встречаемости в кристаллических структурах и установлена их иерархия на основании карт молекулярного электростатического потенциала. Показано, что на способность ацетазоламида к водородному связыванию существенно влияет гибридизация атома азота карбоксамидной группы, который может принимать либо плоскую ( $sp^2$ ), либо пирамидальную ( $sp^3$ ) конфигурацию. Выявлена связь между константой кислотности молекулы CF и предпочтительным сайтом водородного связывания ACZ-CF, согласно которой карбоксамидная группа ацетазоламида имеет большую вероятность стать донором гетеромолекулярной водородной связи, если соответствующая акцепторная группа CF проявляет основные свойства, что подтверждено оценками энергий нековалентных взаимодействий. Показано, что для успешного эксперимента по сокристаллизации необходимы энергетические затраты на разрыв циклических димеров ACZ с помощью нагрева либо механического воздействия, что накладывает ограничения на условия синтеза. На основании проведённого виртуального скрининга подобраны оптимальные коформеры для сокристаллизации с ACZ. Экспериментально подтверждено образование ранее неизвестных многокомпонентных кристаллов с 4-аминопиридином и ипрониазидом состава 1:1.



Данная работа была поддержана грантом Российского научного фонда (проект 25-73-00334).

[1] Cryst. GrowthDes. 2020, 20, 5048–5060

## ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ПИВАЛАТОВ ИНДИЯ

Гиричева Н.И.<sup>1</sup>, Твердова Н.В.<sup>2</sup>, Гиричев Г.В.<sup>2</sup>

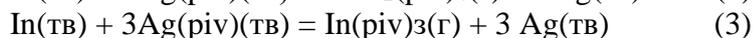
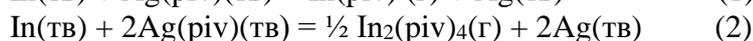
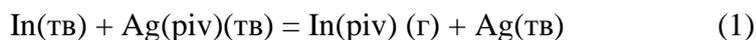
<sup>1</sup>Ивановский государственный университет,

<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет

Пивалатные комплексы металлов (соли триметилуксусной (пивалеовой) кислоты), обладая высокой летучестью и термостабильностью, привлекают внимание исследователей с позиции получения металлосодержащих покрытий и пленок методом термического осаждения из газовой фазы МО CVD (Metal Organic Chemical Vapour Deposition). Для указанных технологий необходимы данные о составе газовой фазы и строении молекулярных форм, присутствующих в паре при определенных условиях.

Работа [1] посвящена синтезу и определению термодинамических характеристик пивалатов алюминия, галлия и индия, которые являются перспективными прекурсорами для получения оксидных пленок методом МО CVD. При этом пивалат индия был синтезирован с помощью гетерофазной реакции между металлическим индием и пивалатом серебра Ag(piv), взятом в избытке.

Однако в зависимости от полноты взаимодействия между In и Ag(piv) могут быть образованы комплексы разного состава, в которых индий может иметь разную степень окисления, In<sup>III</sup> и In<sup>I</sup>:



В работе [1] в масс-спектре системы «n·Ag(piv) –In» зарегистрированы четыре высокоинтенсивных иона [tb]<sup>+</sup>, [In]<sup>+</sup>, [In(piv)]<sup>+</sup> и [In(piv)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, которые могут соответствовать либо сложному составу пара, содержащему смесь возможных комплексов индия, либо комплексу In<sub>2</sub>(piv)<sub>4</sub>, либо комплексу In(piv)<sub>3</sub>.

Особый интерес представляет комплекс состава In<sub>2</sub>(piv)<sub>4</sub>, с атомами индия в разных степенях окисления, подобно соединениям In<sub>2</sub>Hal<sub>4</sub> [2], состоящим из катиона In<sup>+1</sup> и аниона [In<sup>III</sup>Hal<sub>4</sub>].

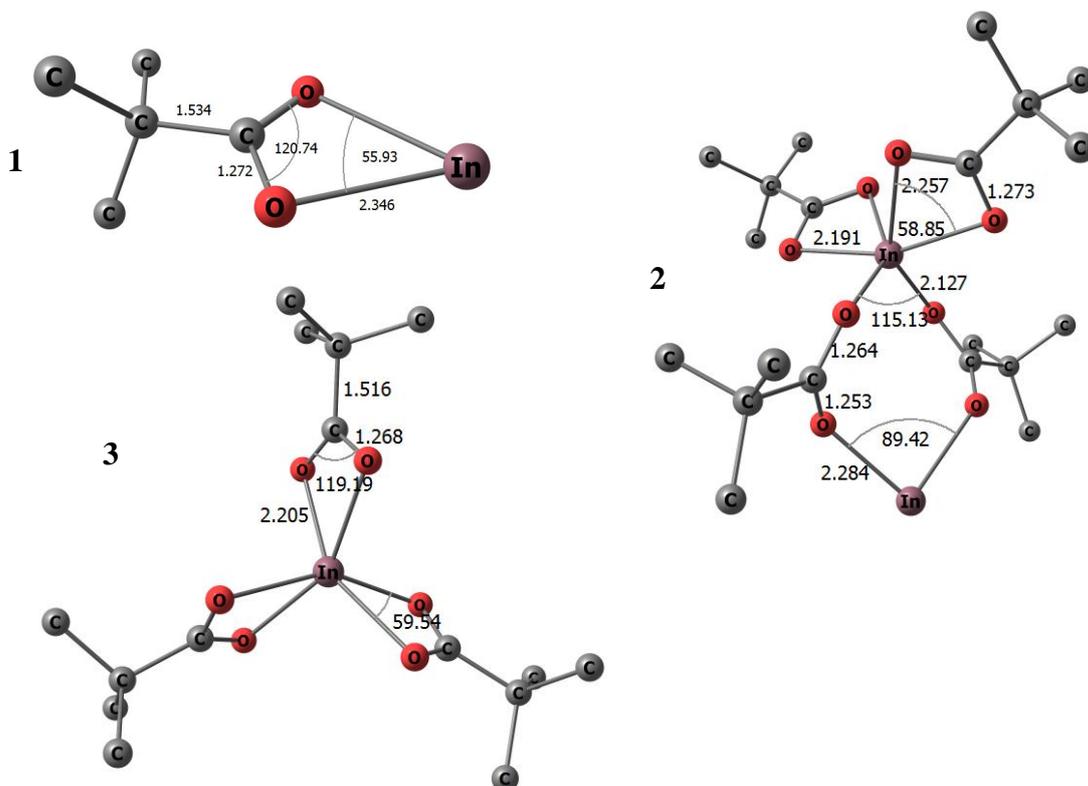
В настоящей работе выполнено квантово-химическое моделирование строения трех комплексов индия, расчет их термодинамических функций, а также энергий Гиббса реакций 1-3.

Геометрическая оптимизация и расчет частот колебаний комплексов индия и пивалата серебра выполнены с помощью программного пакета Gaussian 09 методом DFT/PBE0 [3-5]). Для описания электронных оболочек атомов кислорода, углерода и водорода использовались корреляционно-согласованные базисные наборы cc-pVTZ [6]. В случае тяжелых атомов индия и серебра использовался штуртгартский релятивистский эффективный остоновый потенциал ECP28MDF [7] в сочетании с соответствующими валентными базисными наборами [8].

Энтальпии реакций (1-3) Δ<sub>r</sub>H°(298 К) были рассчитаны по энтальпиям образования Δ<sub>f</sub>H°(298 К) продуктов и реагентов. Расчет энтальпий образования комплексов индия и пивалата серебра в газовой фазе проводился на основе энтальпии атомизации и энтальпий образования газообразных атомов и термических поправок, заимствованных из термодинамической базы [9]. Энтальпия образования Δ<sub>f</sub>H°<sub>кр</sub>(298 К) для соединения Ag(Piv)(тв) была оценена, как разность энтальпии образования Δ<sub>f</sub>H°<sub>газ</sub>(298 К) в газовой фазе и известной энтальпии сублимации [1].

### Особенности геометрического и электронного строения комплексов $\text{In}^{\text{I}}(\text{piv})$ , $\text{In}^{\text{I}}\text{In}^{\text{III}}(\text{piv})_4$ и $\text{In}^{\text{III}}(\text{piv})_3$ . Энергии Гиббса реакций (1-3).

Оптимизированные структуры трех комплексов индия приведены на рисунке с указанием основных геометрических параметров. Общей особенностью комплексов является положение трет-бутильных фрагментов (tb) относительно хелатных циклов, при котором одна из связей  $\text{C}_{\text{tb}}-\text{C}$  заслоняет связь  $\text{C}-\text{O}$ . В результате возникает неэквивалентность однотипных связей в хелатных циклах, которая понижает симметрию комплексов. В результате комплекс  $\text{In}^{\text{I}}(\text{piv})$  имеет симметрию  $\text{C}_s$ ,  $\text{In}^{\text{I}}\text{In}^{\text{III}}(\text{piv})_4$  – симметрию  $\text{C}_1$ , а  $\text{In}^{\text{III}}(\text{piv})_3$  –  $\text{C}_3$ .



Строение комплексов  $\text{In}^{\text{I}}(\text{piv})$  (1),  $\text{In}^{\text{I}}\text{In}^{\text{III}}(\text{piv})_4$  (2) и  $\text{In}^{\text{III}}(\text{piv})_3$ (3).  
Атомы водорода не показаны

В рамках NBO-анализа выполнено описание электронного строения комплексов. В таблице приведены величины межъядерных расстояний  $r(\text{In}-\text{O})$ , порядков связей по Вайбергу  $P$ , заряды на атомах индия  $q_{\text{NPA}}$  в разных степенях окисления, электронные конфигурации атомов в молекуле.

В комплексах  $\text{In}^{\text{III}}(\text{piv})_3$  и  $\text{In}^{\text{I}}\text{In}^{\text{III}}(\text{piv})_4$  атом  $\text{In}^{\text{III}}$  является шести координированным и несущим заряд  $q_{\text{NPA}}$ , который существенно отличается от +3. По данным NBO связь  $\text{In}-\text{O}$  в молекуле  $\text{In}^{\text{III}}(\text{piv})_3$  представлена как  $\sigma(\text{In}-\text{O}) = 0.06h(\text{In}) + 0.94h(\text{O})$ , с характером, близким к ионной связи.

В комплексах  $\text{In}^{\text{I}}(\text{piv})$  и  $\text{In}^{\text{I}}\text{In}^{\text{III}}(\text{piv})_4$  атом  $\text{In}^{\text{I}}$  образует по две связи  $\text{In}^{\text{I}}-\text{O}$  за счет донорно-акцепторного взаимодействия и несет заряд, близкий к +1. Электронная конфигурация атома показывает, что, в основном, электронная плотность удаляется с  $5p$ -АО. Данные, приведенные в таблице, показывают, что связи  $\text{In}^{\text{III}}-\text{O}$  короче и прочнее связей  $\text{In}^{\text{I}}-\text{O}$ .

На основании значений энергии Гиббса гетерофазных реакций 1-3 можно заключить, что в системе « $\text{In}(\text{тв}) + n\text{Ag}(\text{piv})(\text{тв})$ » при избытке пивалата серебра наиболее вероятно образование газообразного комплекса пивалата индия состава  $\text{In}^{\text{III}}(\text{piv})_3$  симметрии  $\text{C}_3$ .

Геометрические и электронные характеристики связей In-O и атомов In<sup>I</sup> и In<sup>III</sup> в комплексах In<sup>I</sup>(piv), In<sup>I</sup>In<sup>III</sup>(piv)<sub>4</sub> и In<sup>III</sup>(piv)<sub>3</sub>. Термодинамические параметры

		In <sup>I</sup> (piv)	In <sup>I</sup> In <sup>III</sup> (piv) <sub>4</sub>	In <sup>III</sup> (piv) <sub>3</sub>
In <sup>I</sup> - O	r, Å	2.346, 2.361	2.284	-
	P	0.164 0.159	0.136	-
In <sup>III</sup> - O	r, Å	-	2.127, 2.191, 2.257 сред. 2.192	2.196, 2.205 сред. 2.201
	P	-	0.306, 0.277, 0.238	0.215 0.211
Q <sub>НРА</sub>	In <sup>I</sup>	0.808	0.862	-
	In <sup>III</sup>	-	1.873	1.862
Электронная конфигурация	In <sup>I</sup>	[core]5s <sup>1.94</sup> 5p <sup>0.24</sup>	[core]5s <sup>1.91</sup> 5p <sup>0.22</sup>	-
	In <sup>III</sup>	-	[core]5s <sup>0.57</sup> 5p <sup>0.53</sup>	[core]5s <sup>0.62</sup> 5p <sup>0.50</sup>
C <sub>v</sub> (298), кал/моль·К		34.3	139.8	101.6
S <sup>0</sup> (298), кал/моль·К		101.1	254.1	191.3
E <sub>BSSE</sub> (In <sup>+</sup> )* ккал/моль	In <sup>I</sup>	81	71	
Δ <sub>r</sub> G <sup>0</sup> (298)** ккал/моль		-15.2	-62.8	-92.5

\* Энергия связи катиона In<sup>+</sup> с анионом [piv]<sup>-</sup> в комплексе In<sup>I</sup>(piv) и с анионом [In<sup>III</sup>(piv)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> в комплексе In<sup>I</sup>In<sup>III</sup>(piv)<sub>4</sub>, оцененная с учетом ошибки суперпозиции базисных наборов (BSSE).

\*\* Энергия Гиббса реакций 1, 2 и 3

1. Kamkin N.N., Kayumova D.B., Yaryshev N.G., Dement'ev A.I., Malkerova I.P., Alikhanyan A.S. Synthesis and Thermodynamic Characteristics of Aluminum, Gallium, and Indium Pivalates // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. T. 57, № 10, P. 1308–1312.
2. Giricheva N.I., Girichev G.V., Petrov V.M., Titov V.A., Chusova T.P. Electron-diffraction studies on the In-I system. IV. Geometrical configuration, vibrational frequencies, and molecular energetics for indium iodide. // Translated from Zh. Strukt. Khim. 1988. T.29, № 5, P. 46-53.
3. Adamo C., Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. // J. Chem. Phys. 1999. 110. P. 6158-6170.
4. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. // Phys. Rev. Lett. 1996. 77, P. 3865-68.
5. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Errata: Generalized gradient approximation made simple. // Phys. Rev. Lett. 1997. 78, P. 1396.
6. Dunning T.H. Jr. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. // J. Chem. Phys. 1989. 90, P. 1007-1023.
7. Metz B., Stoll H., Dolg M. Small-core multiconfiguration-Dirac-Hartree-Fock-adjusted pseudopotentials for post-d main group elements: Application to PbH and PbO. // J. Chem. Phys. 2000. 113, P. 2563–2569.
8. Peterson K.A. Systematically convergent basis sets with relativistic pseudopotentials. I. Correlation consistent basis sets for the post-d group 13–15 elements. // J. Chem. Phys. 2003. 119. 119, P. 11099–11112.
9. Сайт термодинамической базы МГУ <https://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?brutto=Ga&show=search&joules=0>.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ, грант № FZZM-2026-0004

# ДИАСТЕРЕОСЕЛЕКТИВНАЯ СБОРКА ГЕКСАГИДРОАЗУЛЕНОНОВ ИЗ 2-АЛКИЛЦИКЛОГЕКСАНОНОВ И АРИЛАЦЕТИЛЕНОВ В СУПЕРОСНОВНОЙ СРЕДЕ КОН/DMSO: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Гнатовский Г.Р.<sup>1,2</sup>, Орел В.Б.<sup>1</sup>, Витковская Н.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Иркутский государственный университет

<sup>2</sup>Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН

Применение в химии ацетиленов суперосновных сред, образованных гидроксидами или *трет*-бутоксидными щелочных металлов в растворе DMSO, открыло простой, часто однореакторный доступ к большому числу разнообразных карбо- и гетероциклических систем [1,2]. Одной из таких реакций является диастереоселективная однореакторная сборка *R,R*-гексагидроазуленонов из 2-алкилциклогексанонов и арилацетиленов в суперосновной среде КОН/DMSO с выходами до 50% (Схема 1) [3]. Кроме гексагидроазуленонов, в ходе данной реакции образуются побочные продукты винилирования 2-алкилциклогексанонов арилацетиленом по положениям 2 и 6, однако отсутствуют продукты этилирования 2-алкилциклогексанона арилацетиленом [3].

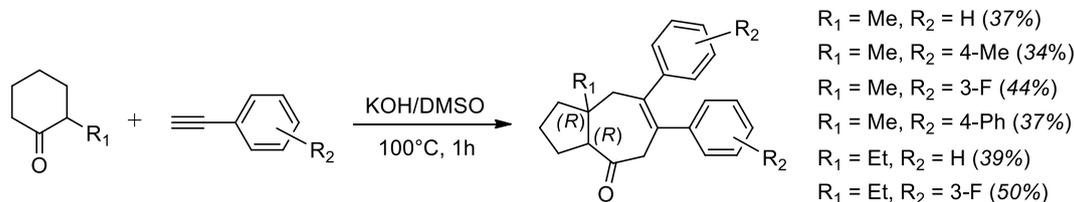


Схема 1. Диастереоселективный синтез *R,R*-гексагидроазуленонов из 2-алкилциклогексанонов и арилацетиленов в суперосновной среде КОН/DMSO

Структура azulенона входит в состав многих природных соединений [4-8] и обладает высоким потенциалом из-за её биологического [6,8] и фармацевтического [4,5,7] значения. Кроме того, реакция получения гексагидроазуленонов из простых легкодоступных реагентов в достаточно мягких условиях имеет большое синтетическое значение, привлекая внимание химиков-синтетиков ещё и возможностью создавать несколько С-С связей за одну синтетическую стадию с желаемой регио- и стереоселективностью. Знание механизма сборки гексагидроазуленонов позволит селективно и с большими выходами получать целевой продукт, а также позволит объяснить причины образования именно *R,R*-диастереомера гексагидроазуленона. Изучение механизма этой реакции экспериментальными методами затруднительно из-за высоких скоростей реакции, многостадийности и многомаршрутности, что делает перспективным использование для этих целей методов квантовой химии.

Нами проведено квантово-химическое исследование механизма диастереоселективной сборки *R,R*-гексагидроазуленона на примере реакции взаимодействия 2-метилциклогексанона и фенилацетилена в среде КОН/DMSO. Все расчёты выполнены с использованием комбинированного подхода B2PLYP-D3/6-311+G\*\*//B3LYP/6-31+G\* с учётом растворителя DMSO в рамках континуальной модели IEFPCM (B3LYP/6-31+G\*).

На первой стадии сборки гексагидроазуленонов происходит депротонирование исходного 2-метилциклогексанона **1** под действием гидроксид-аниона во 2-ом положении с образованием комплекса 2-метилциклогексонолята и H<sub>2</sub>O **3** ( $\Delta G = -2.2$  ккал/моль) (Рис.1). При взаимодействии комплекса **3** с фенилацетиленом **2** 2-метилциклогексонолят вступает в реакцию нуклеофильного присоединения по тройной связи фенилацетилена (**TS<sub>4-5a</sub>**) с барьером активации  $\Delta G^\ddagger = 14.3$  ккал/моль, что сразу приводит к образованию *Z*-изомера 2-метил-2-винилциклогексанона **6a**,  $\Delta G = -18.0$  ккал/моль. Этилирование **6a** комплексом фенилэтинидом с H<sub>2</sub>O **7** (его образование из фенилацетилена **2** под действием <sup>-</sup>ОН приводит к

понижению энергии на  $\Delta G = -2.6$  ккал/моль) происходит в предреакционном комплексе **8** с активационным барьером  $\Delta G^\ddagger = 13.7$  ккал/моль (Рис. 1). Это превращением приводит к образованию комплекса 1*S*,2*R*-диастериомера аниона 2-метил-1-этинил-2-винилциклогексанолята и H<sub>2</sub>O **9** с понижением энергии системы до  $\Delta G = -27.3$  ккал/моль. Отметим, что с этинилизацией может конкурировать изомеризация *Z*-изомера **6a** в более термодинамически выгодный на 6.0 ккал/моль *E*-изомер **6b**. Такая изомеризация происходит за счёт инверсионного вращения в *E*-карбанионе **5a** (**TS**<sub>5a→5b</sub>) и связана с существенным активационным барьером  $\Delta G^\ddagger_{6a\rightarrow 6b} = 28.1$  ккал/моль относительно **6a**. В результате, *Z*-изомер **6a** не успевает изомеризоваться в *E*-изомер **6b**, так как быстрее этинилируется. Это согласуется с экспериментальным обнаружением именно *Z*-изомера 2-метил-2-винилциклогексанола среди продуктов *C*-винилирования [3].

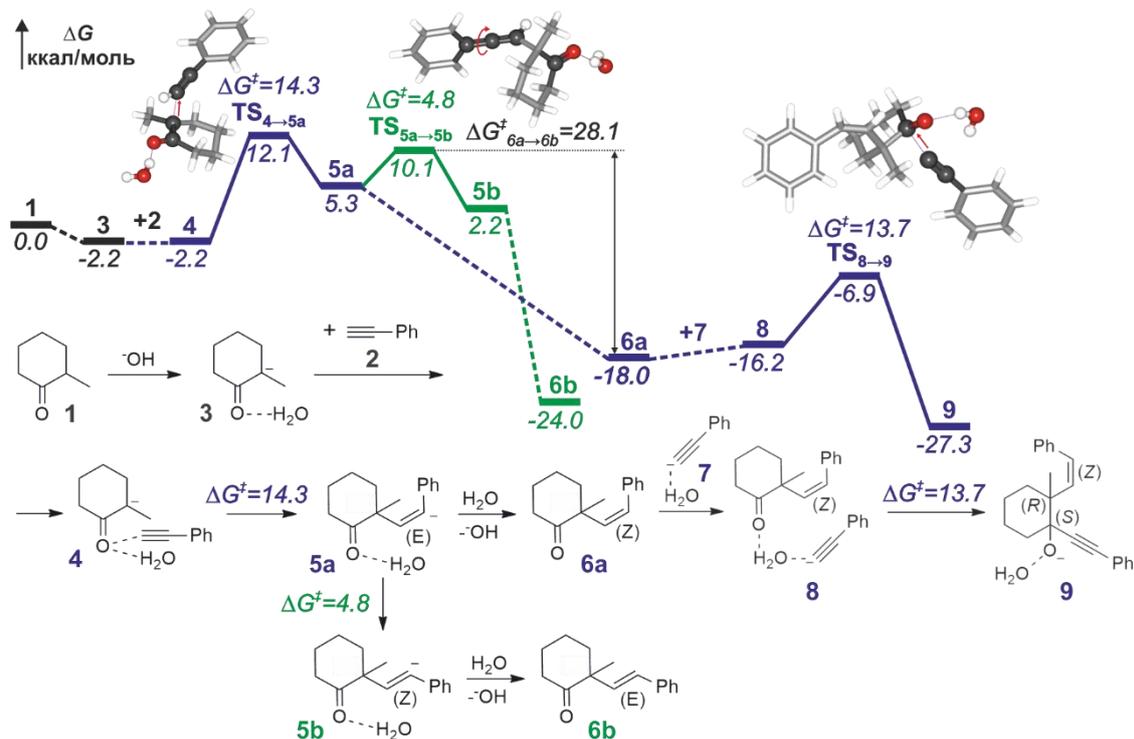


Рис. 1. Реакционный профиль, схема реакции и структуры переходных состояний *C*-винилирования 2-метилциклогексанона **1** фенилацетиленом **2** и этинилизацию 2-метил-2-винилциклогексанола **6a** комплексом фенилэтинида и H<sub>2</sub>O **7**.  $\Delta G$  и  $\Delta G^\ddagger$  в ккал/моль

После этинилирования происходит перегруппировка шестичленного цикла в десятичленный. Эта перегруппировка требует разрыва C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> связи 2-метил-2-винил-1-этинилциклогексанола в комплексе **9** (Рис. 2). Разрыв C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> связи происходит через переходное состояние **TS**<sub>9→10</sub> без активационного барьера и приводит к комплексу аниона 3-метил-8-оксо-1,10-дифенилдек-2-ен-9-ина и H<sub>2</sub>O **10** с повышением энергии системы до  $\Delta G = -7.6$  ккал/моль. Затем анион 3-метил-8-оксо-1,10-дифенилдек-2-ен-9-ина в комплексе **10** перегруппировывается в более термодинамически выгодную на 2.3 ккал/моль конформацию с образованием комплекса **11**. В этом комплексе становится возможной дальнейшая циклизация интермедиата в десятичленный цикл (**TS**<sub>11→12</sub>) за счёт атаки концевого карбаниона по терминальному атому углерода ацетиленовой группы (Рис. 2). При этом образуется анион 6-метил-3,4-дифенилциклодека-2,5-диен-1-он в комплексе **12** с понижением энергии системы на  $-5.0$  ккал/моль относительно **9**. Отметим, что формально превращение **9**→**12** происходит без активационного барьера. Однако для его осуществления требуется повышение свободной энергии Гиббса на 19.7 ккал/моль при образовании промежуточного комплекса **10**.

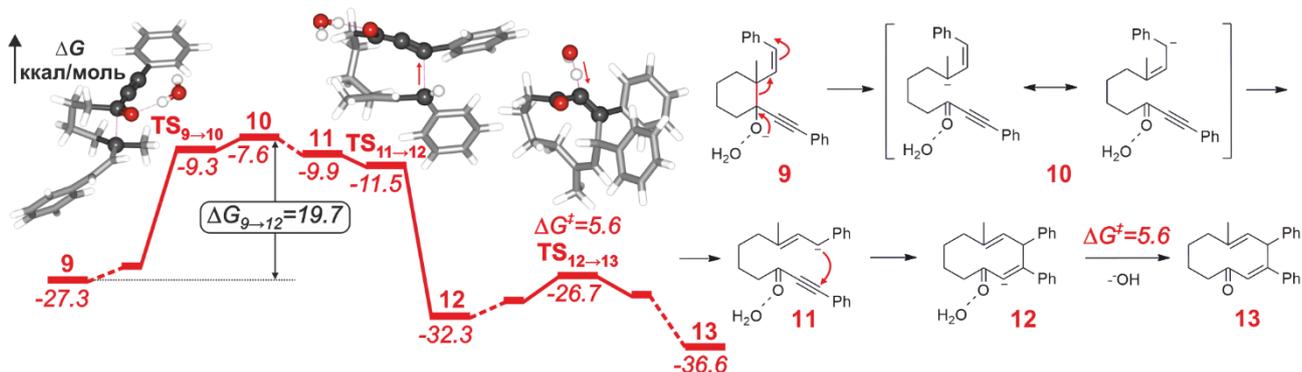


Рис. 2. Реакционный профиль, схема реакции и структуры переходных состояний разрыва  $C_1-C_2$  связи 2-метил-2-винилциклогексанона в комплексе **9** с последующей циклизацией в 10-членный цикл.  $\Delta G$  и  $\Delta G^\ddagger$  в ккал/моль

Завершает образование 10-членного цикла протонирование аниона 6-метил-3,4-дифенилциклодека-2,5-диен-1-она молекулой воды в комплексе **12** (Рис. 2) с небольшим барьером  $\Delta G^\ddagger = 5.6$  ккал/моль. В результате, образуется 6-метил-3,4-дифенилциклодека-2,5-диен-1-он **13** с понижением энергии системы до  $\Delta G = -36.6$  ккал/моль.

6-Метил-3,4-дифенилциклодека-2,5-диен-1-он **13** далее может либо сразу замыкаться в анионной форме с образованием гексагидроазуленового фрагмента, либо предварительно изомеризоваться в 6-метил-3,4-дифенилциклодека-3,5-диен-1-он, который в анионной форме замыкается сразу в целевой гексагидроазуленон. Первый маршрут связан с высоким активационным барьером циклизации  $\Delta G^\ddagger = 29.0$  ккал/моль, труднопреодолимым в условиях эксперимента (100°C, 1 час [3]), и на этом пути реакция останавливается на стадии образования комплекса карбаниона циклодека-2,5-диенона **14** ( $\Delta G^\ddagger = 11.0$  ккал/моль,  $\Delta G = -42.9$  ккал/моль). Анион **14** через нейтральный **13** с барьером  $\Delta G^\ddagger = 20.5$  ккал/моль изомеризуется в другой термодинамически более выгодный на  $\Delta\Delta G = -8.9$  ккал/моль карбанион **15** (продукт депротонирования циклодека-2,5-диенона в 4-ом положении) (Рис. 3). Наконец, карбанион **15** через менее устойчивый нейтральный циклодека-3,5-диенон **16** превращается в карбанион циклодека-3,5-диенона **17** с барьером  $\Delta G^\ddagger = 17.6$  ккал/моль.

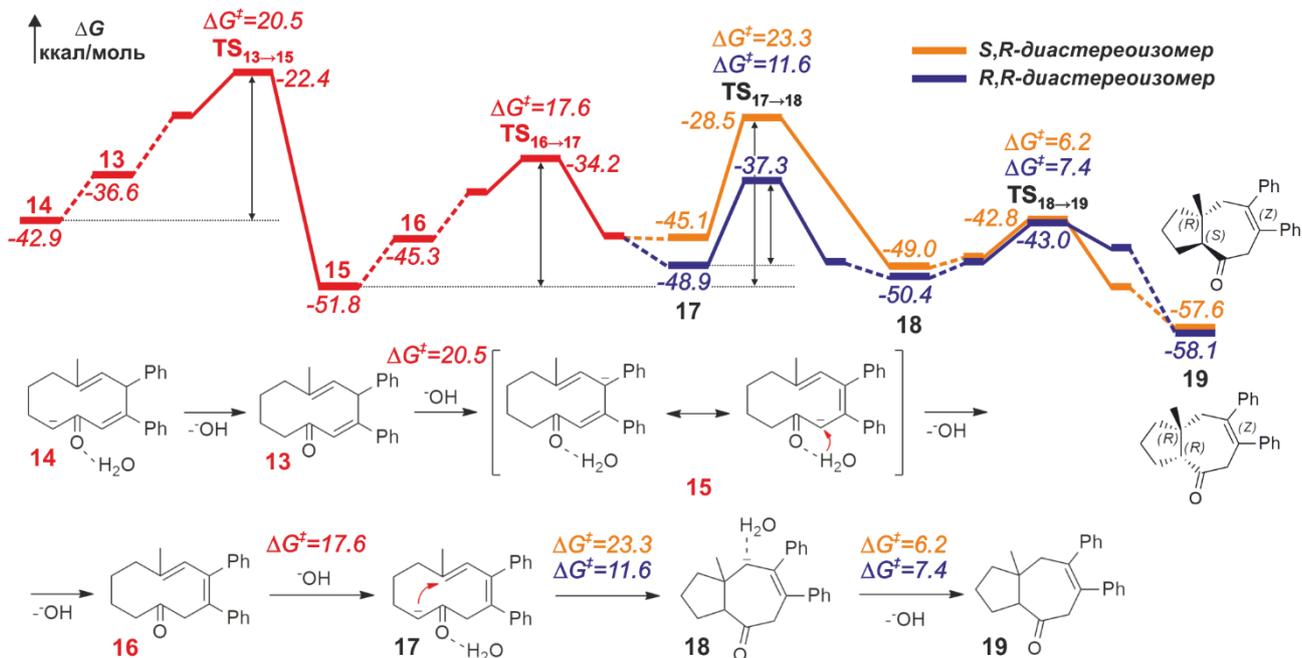


Рис. 3. Реакционный профиль и схема изомеризации карбаниона циклодека-2,5-диенона в комплексе **14** с последующей циклизацией циклодека-3,5-диенона **16** в R,R- и S,R-диастереоизомеры гексагидроазуленона **19**.  $\Delta G$  и  $\Delta G^\ddagger$  в ккал/моль

Последующая внутримолекулярная циклизация в **17** может происходить с *re* и с *si* стороны относительно двойной C<sub>5</sub>=C<sub>6</sub> связи циклодека-3,5-диенона с образованием как целевого *R,R*-гексагидроазуленона, так и побочного *S,R*-гексагидроазуленона, соответственно. Атака с *re* стороны осуществляется с активационным барьером  $\Delta G^\ddagger = 11.6$  ккал/моль (Рис. 3), тогда как атака с *si* стороны происходит с бóльшим на  $\Delta\Delta G^\ddagger = 11.7$  ккал/моль активационным барьером. Образуются комплексы *R,R*-**18** и *S,R*-**18** с повышением энергии системы на  $\Delta G = 1.4$  ккал/моль и  $\Delta G = 2.8$  ккал/моль относительно **15**, соответственно.

Заключительной стадией сборки гексагидроазуленонов является протонирование циклических карбанионов в комплексах *R,R*-**18** и *S,R*-**18** с небольшими активационными барьерами  $\Delta G^\ddagger = 7.4$  ккал/моль и  $\Delta G^\ddagger = 6.2$  ккал/моль, соответственно (Рис. 3). В результате целевой *R,R*-гексагидроазуленон **19** образуется с понижением энергии системы до  $\Delta G = -58.1$  ккал/моль, а побочный *S,R*-диастереоизомер гексагидроазуленона **19** с меньшим на  $\Delta\Delta G = 0.5$  ккал/моль понижением энергии.

Установлено, что сборка гексагидроазуленона включает стадии: (i) C-винилирования 2-метилциклогексанона фенилацетиленом с образованием *Z*-изомер 2-метил-2-винилциклогексанона, (ii) этинирование *Z*-изомера 2-метил-2-винилциклогексанона, (iii) разрыв C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> связи в анионе 2-метил-2-винил-1-этинилциклогексанона с последующей циклизацией 3-метил-8-оксо-1,10-дифенилдек-2-ен-9-ина в десятичленный цикл, (iv) миграция двойной C=C связи в 6-метил-3,4-дифенилциклодека-2,5-диен-1-оне и (v) циклизация 6-метил-3,4-дифенилциклодека-3,5-диен-1-она в гексагидроазуленон. Образование двух возможных *R,R*- и *S,R*-диастереоизомеров гексагидроазуленона происходит на стадии (v), при этом кинетически и термодинамически выгодней образование *R,R*-диастереоизомера гексагидроазуленона, чем образование *S,R*-диастереоизомера, что согласуется с экспериментом.

*Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № FZZE-2024-0002. Гнатовский Г.Р. благодарит за финансовую поддержку грант конкурса молодых ученых ИрИХ СО РАН.*

1. B.A. Trofimov, E.Y. Schmidt. Acetylenes in the Superbase-Promoted Assembly of Carbocycles and Heterocycles // Acc. Chem. Res. 2018. V. 51, N. 5. P. 1117–1130.
2. E.Y. Schmidt, B.A. Trofimov. Reaction of acetylenic carbanions with C=N bond: dynamics of development, synthetic divergence, environmental safety // Russ. Chem. Rev. 2024. V. 93, N. 10. P. RCR5145(1-14).
3. B.A. Trofimov, E.Y. Schmidt, E. V. Skitaltseva, N. V. Zorina, N.I. Protsuk, I.A. Ushakov, A.I. Mikhaleva, O.A. Dyachenko, O.N. Kazheva, G.G. Aleksandrov. Unexpected diastereoselective one-pot assembly of hexahydroazulenones from 2-alkylcyclohexanones and arylacetylenes in KOH/DMSO suspension // Tetrahedron Lett. 2011. V. 52, N. 33. P. 4285–4287.
4. Mau, J. Composition and antioxidant activity of the essential oil from Curcuma zedoaria // Food Chem. 2003. V. 82, N. 4. P. 583–591.
5. D. Ahmed, K. Fatima, R. Saeed, R. Masih. Isolation and identification of bioactive compounds from chloroform fraction of methanolic extract of Carissa opaca roots // Nat. Prod. Res. 2016. V. 30, N. 17. P. 2012–2016.
6. S.A. Babarinde, O.O.R. Pitan, M.O. Ajala, G.O. Olatunde. Insectifugal and insecticidal potentials of two tropical botanical essential oils against cowpea seed bruchid // Environ. Sci. Pollut. Res. Environmental Science and Pollution Research. 2017. V. 24, N. 24. P. 19785–19794.
7. B. Erdem, E. Bagci, G. Dogan, E. Aktoklu, A. Dayangac. Chemical composition and antimicrobial activities of essential oil and ethanol extract of *Cyperus fuscus* L burs from Turkey // Trop. J. Pharm. Res. 2018. V. 17, N. 8. P. 1637.
8. E. Genthner-Kreger, K.R. Cadwallader. Identification of Rotundone as an Important Contributor to the Flavor of Oak-Aged Spirits // Molecules. 2021. V. 26, N. 14. P. 4368.

# МОЛЕКУЛЯРНЫЕ АССОЦИАТЫ В ВОДНО-АЦЕТОНИТРИЛЬНЫХ СРЕДАХ: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Голенко А.М., Савченкова А.С.

Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева

Исследование процессов растворения в водно-органических смесях остаётся одной из ключевых задач физической и аналитической химии, несмотря на многолетнюю историю изучения этих систем, в связи с широким применением таких смесей в современных аналитических методах, особенно в высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), где состав подвижной фазы напрямую влияет на эффективность разделения, чувствительность и воспроизводимость результатов. Среди органических модификаторов в ОФ ВЭЖХ ацетонитрил занимает особое место благодаря своей низкой вязкости, высокой элюирующей силе и хорошей совместимости с детекторами УФ-диапазона, а также способностью смешиваться с водой в любых соотношениях, умеренной полярности и высокой сольбилизирующей способности [1].

Однако, несмотря на повсеместное использование ацетонитрила в хроматографии, фундаментальные аспекты его взаимодействия с водой и растворёнными веществами до конца не изучены. Система «ацетонитрил-вода» демонстрирует сложное поведение на молекулярном уровне: в зависимости от соотношения компонентов в смеси могут формироваться разнообразные ассоциаты, которые оказывают прямое влияние на сольватацию аналитов и, как следствие, на их хроматографическое поведение.

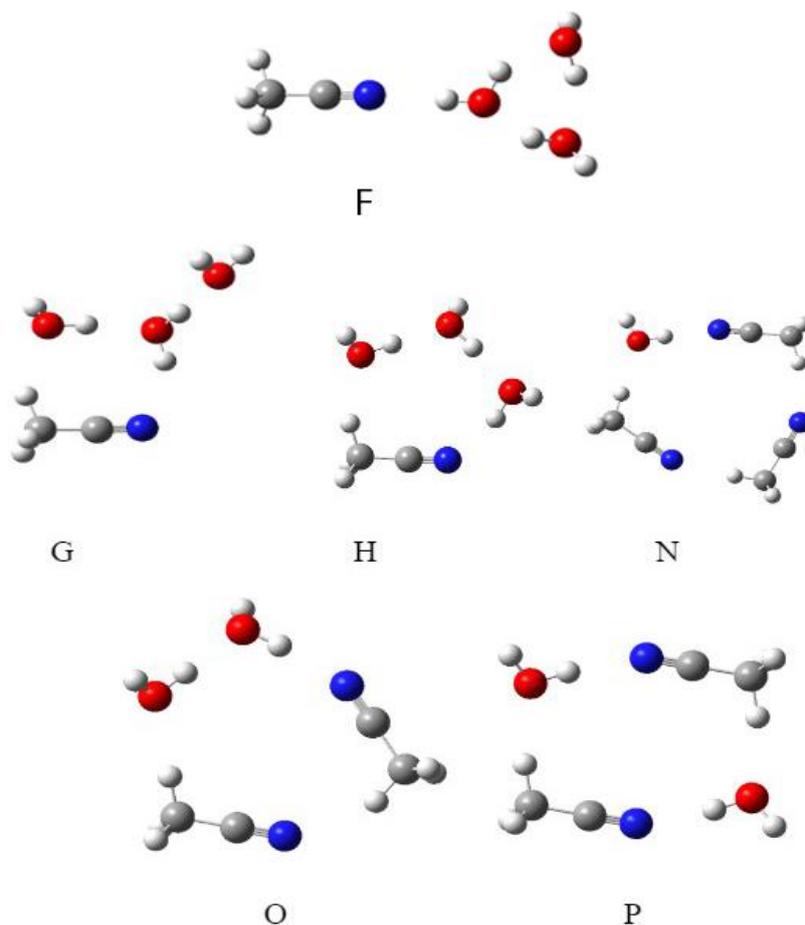


Рис. 1. Структура некоторых ассоциатов «ацетонитрил-вода» с различным соотношением компонентов

В настоящей работе мы сосредоточились на детальном исследовании молекулярных ассоциатов, которые могут образовываться в системе «ацетонитрил-вода», а также в тройных системах «аналит–ацетонитрил–вода». На рис. 1 представлены структуры некоторых полученных комплексов «ацетонитрил-вода» состава 1:3; 3:1; 2:2 соответственно. В качестве модельных аналитов были выбраны хинолин-адамантановые производные с различной природой функциональных групп (гидразидные, карбоксильные, эфирные, фенильные, метильные, тиенильные и дитиенильные, а также гидроксил-, и галогеносодержащие группировки), что позволило оценить влияние химической структуры на характер взаимодействий в растворе (рис. 2).

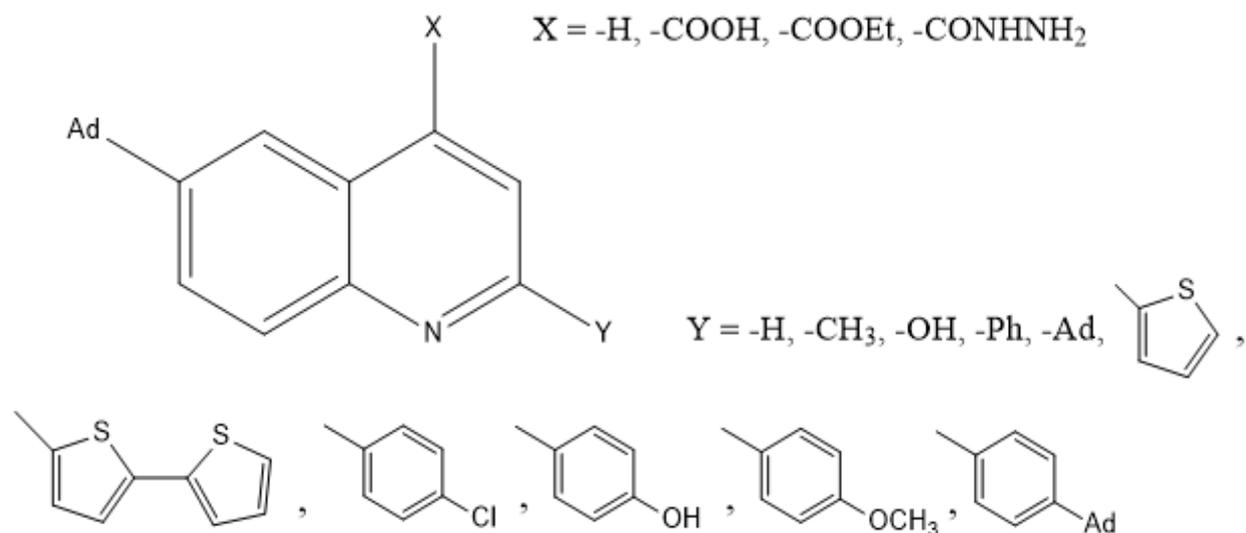


Рис. 2. Общая формула исследуемых аналитов

С использованием методов квантовой химии: с применением программного пакета Gaussian09, в рамках теории функционал плотности (DFT) были выполнены расчёты геометрических и энергетических параметров предполагаемых структур ассоциатов в тройных системах «аналит–ацетонитрил–вода». Для оптимизации геометрии применялся гибридный функционал  $\omega$ B97XD, в сочетании с базисным набором 6-31G(d,p). Частоты колебаний были рассчитаны на том же уровне теории, чтобы охарактеризовать стационарные точки как локальные минимумы, а также, чтобы получить поправки на энергию нулевых колебаний (ZPE) для использования в расчетах статистической суммы. Все оптимизированные локальные минимумы не имеют мнимых частот. Расчёты проведены как в условиях вакуума, так и с учётом сольватационных эффектов с использованием модели неявной сольватации (континуальной модели) IEFPCM, где в качестве среды задан ацетонитрил, что даёт возможность оценить вклад среды в стабилизацию комплексов и приблизить условия моделирования к реальным растворам. Полученные данные позволили выявить наиболее энергетически стабильные структуры ассоциатов, включающие циклические и линейные водородно-связанные кластеры.

Дальнейшее сопоставление полученных результатов с данными по хроматографическому удерживанию рассмотренных аналитов в условиях ОФ ВЭЖХ, может позволить установить корреляцию между структурой ассоциатов «аналит-ацетонитрил-вода» и особенностями хроматографического поведения изученных аналитов из водно-ацетонитрильных растворов.

1. О.Б. Рудаков, Е.А. Хорохордина, Л.В. Рудакова, Е.Н. Грошев Ацетонитрил – уникальный растворитель для жидкостной хроматографии и экстракции // Вестник ВГУ, серия: Химия. Биология. Фармация. 2015. № 3. С. 41–46.

# АДСОРБЦИОННЫЕ СТРУКТУРЫ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НОРБОРНАДИЕНА И НОРБОРНЕНА НА ПОВЕРХНОСТИ ПАЛЛАДИЯ

Гомонюк В.А., Шамсиев Р.С.

Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова,  
МИРЭА – Российский технологический университет

Норборнадиен (НБД), норборнен (НБЕ) и их производные (Рис. 1) являются перспективными полупродуктами для органического синтеза. Данные соединения нашли применение в качестве сомономеров для получения полимеров с управляемыми свойствами, в создании газоразделительных мембран и конвекторов солнечной энергии. Привлекательными для синтеза норборненовых производных являются гетерогенно-каталитические процессы. Недавние исследования [1] показали возможность неполного (селективного) гидрирования НБД до НБЕ на гетерогенных Pd-катализаторах, несмотря на отсутствие сопряжения между двойными связями в молекуле НБД.

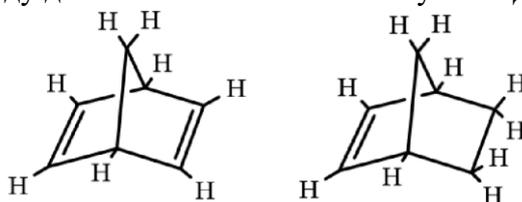


Рис. 1. Структуры НБН и НБЕ

Соединения с норборненовым каркасом благодаря своей структуре имеют некоторые особенности взаимодействия с металлом. Экспериментальные исследования адсорбции НБД и НБЕ на Ni и Pt поверхностях [2, 3] показали, что их взаимодействие с металлами в основном определяется ориентацией метиленового мостика молекул НБД и НБЕ. При экзо-адсорбции метиленовая группа и металл находятся по одну сторону от плоскости C1C2C3C4, а в случае эндо-адсорбции метиленовая группа и металл находятся по разные стороны от этой плоскости (Рис. 2).

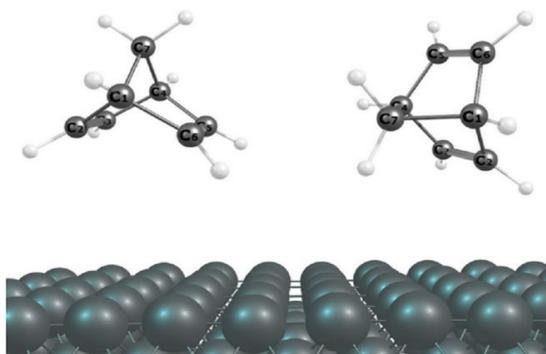


Рис. 2. Эндо- (слева) и экзо- (справа) ориентация молекулы НБД относительно поверхности металла

Квантово-химические расчеты выполнены в рамках метода DFT с использованием функционала PBE. Релятивистские эффекты учитывались в рамках псевдопотенциала SBK. Согласно проведенным расчётам [4], возможно существование нескольких способов адсорбции молекул НБД и НБЕ на поверхности Pd. Различаются эти способы количеством вовлеченных двойных связей и атомов Pd, образующих координационные связи, а также ориентацией молекулы относительно поверхности палладия (эндо или экзо). При этом двойные связи НБД и НБЕ координируются на атомах Pd по di- $\sigma$ - или  $\pi$ -типу. Так, на поверхности Pd(111) возможно образование 5 адсорбционных конфигураций молекулы НБД: эндо-tetra- $\sigma$ , эндо-di- $\sigma,\pi$ , эндо-di- $\pi$ , экзо-di- $\sigma$  и экзо- $\pi$ . Молекула НБЕ, адсорбированная на

Pd(111), может существовать в 4 конфигурациях: эндо-di- $\sigma$ , эндо- $\pi$ , экзо-di- $\sigma$  и экзо- $\pi$ . На поверхности Pd(100) образуется меньшее количество адсорбционных конфигураций НБД и НБЕ, поскольку двойные связи этих молекул в эндо-ориентации связываются только по di- $\sigma$ -типу. Энергия адсорбции молекул НБД и НБЕ на Pd(100) заметно больше по сравнению с Pd(111), что обусловлено геометрией поверхностных атомов палладия на грани Pd(100). Наиболее энергетически стабильными конфигурациями на обеих рассмотренных поверхностях являются эндо-tetra- $\sigma$  для НБД ( $E_{\text{ads}} = 43.7$  и  $48.5$  ккал/моль соответственно для Pd(111) и Pd(100)) и экзо-di- $\sigma$  для НБЕ ( $E_{\text{ads}} = 25.8$  и  $27.4$  ккал/моль соответственно для Pd(111) и Pd(100)). Оптимизированные структуры представлены на рис. 3. Несмотря на большую энергию адсорбции, адсорбированные молекулы НБД и НБЕ могут легко мигрировать по поверхности Pd(111). Активационные барьеры в этом случае не превышают 8 ккал/моль. В то же время на поверхности Pd(100) миграция возможна только для молекул НБЕ ( $E^{\ddagger} \approx 5$  ккал/моль), тогда как миграция молекул НБД затруднена в связи с высокими активационными барьерами ( $E^{\ddagger} \approx 28$  ккал/моль).

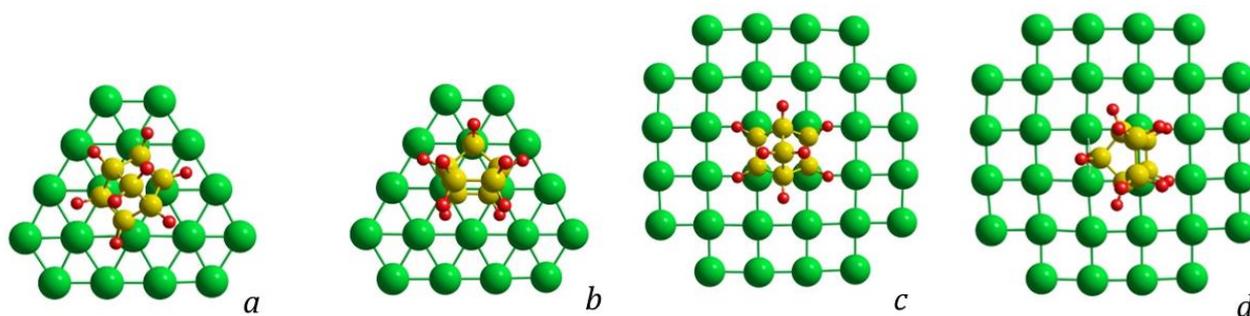


Рис. 3. Адсорбционные структуры молекулы НБД в эндо-tetra- $\sigma$  конфигурации на Pd(111) (a) и Pd(100) (c) и молекулы НБЕ в экзо-di- $\sigma$  конфигурации на Pd(111) (b) и Pd(100) (d)

Выявлено, что при экзо-адсорбции молекул НБД и НБЕ возникает дополнительное взаимодействие между атомом водорода метиленового мостика с атомами Pd. Анализ геометрических параметров показал, что при адсорбции на гранях Pd(111) и Pd(100) расстояние Н–Pd увеличивается в ряду: НБД  $\rightarrow$  НБЕ  $\rightarrow$  норборнан, а следовательно, наиболее сильное взаимодействие Н–Pd наблюдается у НБД. Анализ распределения электронной плотности свидетельствует о значительном переносе заряда с адсорбированных молекул НБД и НБЕ на атомы Pd. Энергию данного взаимодействия можно оценить в 4.8-6.4 и 6.8-7.5 ккал/моль для молекул НБД и НБЕ соответственно.

Для понимания механизма селективного гидрирования НБД в данной работе также было проведено квантовохимическое моделирование различных маршрутов образования НБЕ из НБД, а также норборнана из НБД и НБЕ. Установлено, что определяющую роль в селективном гидрировании НБД играют тип поверхности Pd и способ адсорбции молекул НБД и НБЕ.

1. Замалютин В.В., Кацман Е.А., Данюшевский В.Я. и др. Особенности каталитического гидрирования карбоциклических соединений на основе норборнадиена // Координац. химия. 2021. Т. 47, № 10. С. 628–634.
2. Bauer U., Fromm L., Weiß C. et al. Controlled catalytic energy release of the norbornadiene/quadracyclane molecular solar thermal energy storage system on Ni(111) - a photoemission and DFT study // J. Phys. Chem. 2019. V. 123. P. 7654.
3. Bauer U., Mohr S., Döpfer T. et al. Catalytically triggered energy release from strained organic molecules: the surface chemistry of quadracyclane and norbornadiene on Pt(111) // Chem. Eur. J. 2017. V. 23. P. 1613.
4. Shamsiev R.S. The surface chemistry of norbornadiene and norbornene on Pd(111) and Pd(100): a comparative DFT study // J. Mol. Modeling 2023. V. 29. № 342.

# КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ АРИЛГИДРАЗОНОВ ОКСАЗОЛ-5(4H)-ОНА С ЭФИРАТОМ ТРЁХФТОРИСТОГО БОРА

Гринёв В.С.<sup>1,2,3</sup>, Скляр А.Е.<sup>1,3</sup>

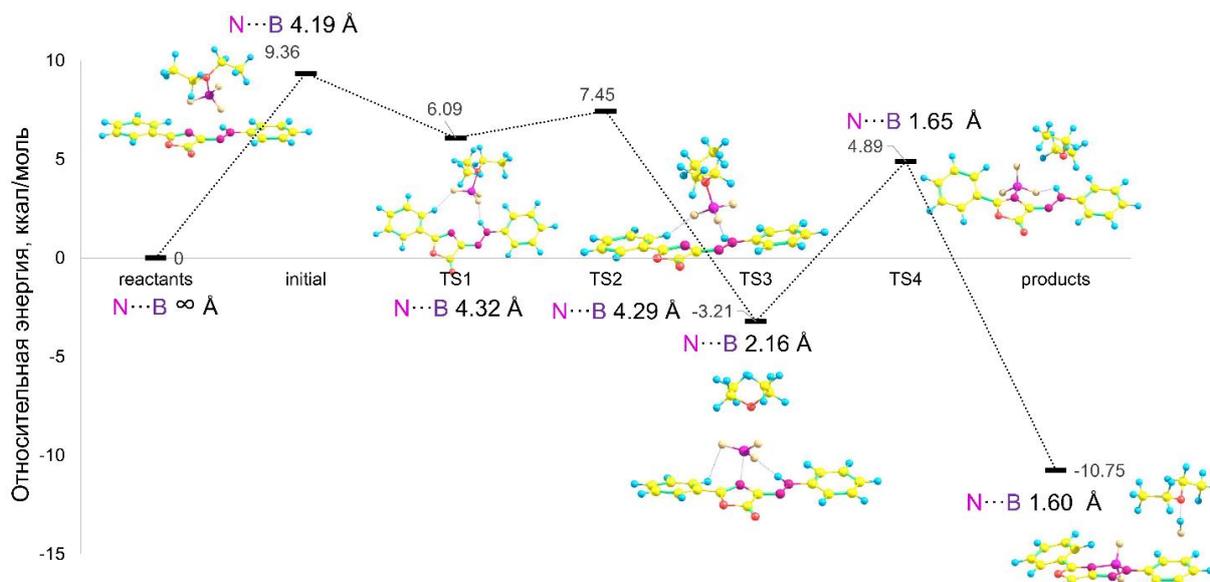
<sup>1</sup>Саратовский национальный исследовательский государственный университет  
им. Н.Г. Чернышевского

<sup>2</sup>Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН ФИЦ СЦ РАН  
<sup>3</sup>ООО «НИТА-ФАРМ»

Гидразоны являются важным классом органических соединений, широко применяемых в органическом синтезе, материаловедении и медицинской химии благодаря разнообразию их структурных и функциональных свойств [1]. Существенной особенностью гидразонов оксазол-5(4H)-она является возможность существования *E*- и *Z*-форм относительно двойной связи C=N–NH-, которая оказывает значительное влияние на их электронное строение, устойчивость и реакционную способность. *E*- и *Z*-изомерия гидразонов представляет особый интерес в контексте создания молекулярных переключателей и “switch”-систем, способных к управляемым взаимным превращениям изомеров под действием внешних факторов [2, 3], а также неодинаковой способностью к комплексообразованию.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа установлено, что полученные гидразоны в кристаллическом состоянии существуют в виде *Z*-изомера. Пространственное сближение координационных центров у гидразонов оксазолона делает последние перспективными лигандами для синтеза борфторидных комплексов BODiF<sub>2</sub> (boron difluoride dehydrazones). Ранее показано, что гидразоны на основе изатина способны образовывать комплексы с эфиром трёхфтористого бора [4]. В настоящей работе для синтезированного фенил-замещённого гидразона оксазол-5(4H)-она [5] смоделированы борфторидные комплексы, которые можно получить по реакции с эфиром трёхфтористого бора.

Нами проведены квантово-химические расчёты (DFT/B3LYP/6-31G(d,p)), в рамках которых смоделированы и рассчитаны энергии образования ключевых интермедиатов и переходных состояний, природа которых подтверждена анализом гессианов и наличием мнимых частот (рис.). Для наглядности на рисунке для каждого из этапов комплексообразования представлено межатомное расстояние B···N.



Энергетическая диаграмма интермедиатов и переходных состояний при комплексообразовании фенилгидразона оксазол-5(4H)-она с эфиром трёхфтористого бора

При моделировании учитывали возможный подход эфирата трёхфтористого бора с двух сторон плоскости молекулы фенилгидразона оксазол-5(4*H*)-она, причём энергии образования соответствующих интермедиатов неодинаковы, и в дальнейшем рассматривался подход со стороны, приводящей к энергетически более выгодному расположению реагентов. Помимо этого, рассматривался подход со стороны карбонильной группы, однако, вероятно, вследствие орбитальных ограничений комплексообразование, аналогичное гидразонам изатина [4], для гидразоновоксазол-5(4*H*)-она не реализуется. Реакция начинается со сближения реагирующих молекул (расстояние B···N составляет 4.19 Å), что характеризуется барьером 9.36 ккал/моль, по сравнению с суммарной энергией исходных синтонов, однако анализ гессииана показывает, что образующийся молекулярный комплекс не является истинным переходным состоянием. Далее происходит сближение и координация атомов фтора с атомами водорода гидразогруппы и ароматического кольца, что приводит к некоторому увеличению межатомного расстояния B···N, однако, снижает энергию системы на 3.27 ккал/моль и отвечает первому переходному состоянию TS1. При образовании переходного состояния TS2 происходит разрыхление связи B···O эфирата с одновременным уменьшением на 0.03 Å расстояния B···N, что приводит к увеличению энергии системы на 1.36 ккал/моль. Образование следующего переходного состояния TS3 сопровождается диссоциацией связи B···O эфирата и отделением молекулы диэтилового эфира, и выделением 10.66 ккал/моль. Межатомное расстояние B···N в TS3 составляет 2.16 Å, что говорит о первоначальной координации атома бора эндоциклическим атомом азота оксазольного кольца. Дальнейшее увеличение связывания атомов бора и азота (расстояние B···N 1.65 Å практически соответствует образовавшейся химической связи) приводит к переходному состоянию TS4 с энергетическим барьером 4.89 ккал/моль относительно исходных реагентов и 8.10 ккал/моль относительно TS3. Окончательное формирование продуктов реакции (BF<sub>2</sub>-комплекс, элиминированная молекула HF, координированная с диэтиловым эфиром) приводит к снижению относительной энергии системы до -10.75 (по сравнению с исходными реагентами).

Таким образом, исходя из квантово-химического моделирования процесса образования борфторидного комплекса, реакция фенилгидразонаоксазол-5(4*H*)-она с эфиратом трёхфтористого бора характеризуется максимальным энергетическим барьером 9.36 ккал/моль и проходит через несколько последовательных стадий, представляющих собой переходные состояния, в которых наблюдается закономерное уменьшение межатомного расстояния B···N, а первоначальным координирующим борфторидную частицу центром выступает эндоциклический атом азота оксазольного кольца.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 24-23-00482).*

1. Shah M.A. et al. Synthesis and characterization of novel hydrazone derivatives of isonicotinic hydrazide and their evaluation for antibacterial and cytotoxic potential // *Molecules*. 2022. Vol. 27. Iss. 19. 6770.
2. Landge S.M. et al. Isomerization mechanism in hydrazone-based rotary switches: lateral shift, rotation, or tautomerization? // *Journal of the American Chemical Society*. 2011. Vol. 133. – Iss. 25. P. 9812-9823.
3. Fernández-Palacios S. et al. New Insights into Acylhydrazones E/Z Isomerization: An Experimental and Theoretical Approach // *International Journal of Molecular Sciences*. 2023. Vol. 24. Iss. 19. P. 14739.
4. Zheng J. et al. Isatin-phenylhydrazone dyes and boron complexes with large Stokes shifts: synthesis and solid-state fluorescence characteristics // *Tetrahedron*. 2015. Vol. 71. P. 3802-3809.
- Grinev V. S. et al. Synthesis, optical properties, and antibacterial activity of oxazol-5(4*H*)-one arylhydrazones // *Russian Chemical Bulletin*. 2023. Vol. 72. Iss. 7. P. 1654–1660.

# ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА СПЕКТР ДВУКРАТНО ИОНИЗИРОВАННЫХ СОСТОЯНИЙ ДИМЕРОВ АДЕНИНА И ТИМИНА

Гришкова В.М., Скитневская А.Д.

ФИЦ Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН

Дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК) представляет собой важнейшую молекулу жизни, служащую универсальным носителем наследственной информации живых организмов. Ее структура в форме двойной спирали содержит полный генетический код – своего рода «инструкцию» для развития, функционирования и воспроизведения живого существа, которая закодирована особым образом. Генетическая информация зашифрована в виде последовательности четырех типов азотистых оснований – аденина (А), тимина (Т), гуанина (Г) и цитозина (Ц), соединенных в полимерные цепи посредством фосфодиэфирных связей. В своем жизненном цикле ДНК постоянно подвергается воздействию различных мутагенных факторов. Одним из наиболее опасных внешних факторов, способных вызывать тяжелые повреждения ДНК, является высокоэнергетическое ионизирующее излучение (рентгеновские лучи, гамма-излучение, потоки заряженных частиц). Механизмы радиационного поражения включают прямые и косвенные разрывы фосфодиэфирного остова, ионизацию нуклеиновых оснований и образование активных радикалов, что в совокупности может приводить к нарушению геномной стабильности, зачастую ведущей к гибели клеток и губительным последствиям для всего организма.

Разрушительное воздействие ионизирующего излучения связано с его способностью выбивать электроны из биологических молекул. Взаимодействие радиации с веществом зачастую приводит к ионизации глубоко лежащих орбиталей, в результате чего образуются высоковозбужденные катион-радикалы. Если величина поглощенной энергии превышает потенциал двукратной ионизации нейтральной молекулы, то может происходить испускание второго электрона с образованием дополнительной вакансии. В случае, когда оба электрона испускаются одной и той же молекулой, процесс соответствует локальному Оже-распаду (рис. 1). Образование двух электронных вакансий на одной молекуле, как правило, вызывает ее сильную дестабилизацию и приводит к последующей фрагментации [1]. Наличие у первоначально ионизированной молекулы химического окружения (такого как молекулы воды или соседние нуклеиновые основания) открывает возможность релаксации возбужденного катион-радикала с передачей энергии соседним молекулам и их ионизацией - межмолекулярный кулоновский распад (Intermolecular Coulombic Decay, ICD), который, в некоторых случаях, происходит даже тогда, когда Оже-распад оказывается энергетически запрещен. В результате ICD также образуются две электронные вакансии, которые, в отличие от Оже-распада, распределены по разным молекулам системы. После ICD комплекс распадается в результате кулоновского отталкивания двух положительно заряженных катион-радикалов, при этом фрагментация самих молекулярных фрагментов маловероятна. Таким образом, перераспределение энергии первоначально ионизированной молекулы между молекулами окружения по механизму ICD может существенно снижать вероятность фрагментации ключевых составляющих биомолекул (в частности, нуклеотидов ДНК) при воздействии высокоэнергетического излучения и, следовательно, выступать в роли внутреннего защитного механизма на молекулярном уровне [2].

Как в случае Оже, так и в случае ICD воздействие энергии на систему происходит только на первичной стадии процесса. Последующий распад с испусканием второго электрона является процессом автоионизации. Реализация вторичной ионизации возможна в случае, если энергия, затраченная на образование исходного однократно ионизированного состояния (IP), превышает порог двукратной ионизации системы (DIP). Расчет спектров двукратной ионизации (DIPs) с использованием современных квантовохимических методов

позволяет оценить минимальные энергии, необходимые для протекания процессов Оже и ICD, а также описать распределение электронных вакансий, образующихся в результате данных процессов, что помогает отнести полученные дикатионные состояния как продукты того или иного типа распада (рис. 1).

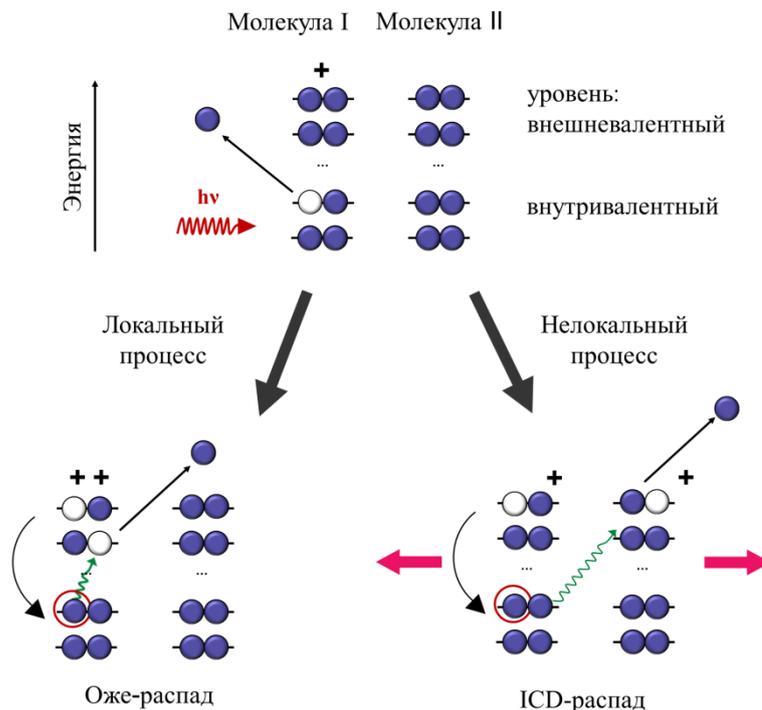


Рис. 1. Схематическое изображение процессов электронного распада, инициируемых внутривалентной ионизацией одной из молекул: локальный Оже-распад (слева) и нелокальный ICD-распад (справа)

Известно, что нуклеиновые основания в ДНК и РНК имеют в своем ближайшем окружении некоторое количество молекул воды. В нашей предыдущей работе на примере гидратированных комплексов урацила  $U-nH_2O$  ( $n = 1 - 4$ ) было показано, что в случае внутривалентной ионизации урацила присутствие молекул воды открывает для системы возможность релаксации по механизму ICD. При этом энергия, необходимая для образования ICD-состояний, монотонно снижается с увеличением числа молекул воды [3].

В данной работе мы исследуем влияние межмолекулярных взаимодействий на спектры двукратной ионизации пар нуклеиновых оснований, а именно гомо- и гетеродимеров аденина (А) и тимина (Т). Для моделирования спектров DIPs выбраны экспериментально установленные геометрии пар оснований, соответствующие их упаковке в нативной ДНК: водородно связанные (пара Уотсона-Крика), обеспечивающие связь двух цепочек, и  $\pi$ -стэкинг связанные, реализующиеся между остатками нуклеиновых оснований одной цепи. В отличие от единственной водородно связанной конфигурации  $AT_{WC}$ , в ДНК могут реализовываться различные варианты димеров, стабилизированных  $\pi$ -стэкинг-взаимодействиями -  $AT_{ST}$ ,  $TT_{ST}$ ,  $AA_{ST}$  (рис. 2). В целях экономии расчетных ресурсов на данном этапе исследования пары нуклеиновых оснований рассматривались отдельно, без включения в систему остатков дезоксирибозы и фосфатной группы.

Расчет спектров двукратной ионизации проводился с использованием метода уравнений движения для связанных кластеров с учетом однократных и двукратных возбуждений на уровне EOM-DIP-CCSD/cc-pVDZ, который доступен в программном пакете Q-Chem. Помимо энергий двукратной ионизации, в ходе расчета мы также получаем  $2h$  конфигурации дикатионных состояний, что позволяет описать распределение образующихся вакансий по молекулярным орбиталям (МО) исходной нейтральной системы.

По нашим оценкам порог Оже в изолированном аденине составляет 21.9 эВ, а в изолированном тимине 24.2 эВ. Межмолекулярные взаимодействия могут влиять на энергии

Оже распадов. Так, образование водородно связанной пары  $AT_{WC}$  приводит к понижению энергии низших Оже-состояний аденина и тимина на 0.3 эВ и 0.8 эВ соответственно. Этот эффект объясняется экранированием образующихся электронных вакансий электронной плотностью соседней молекулы. Дополнительно открывается возможность релаксации системы по механизму ICD, который требует существенно меньше энергии для двукратной ионизации (от 19.1 эВ) за счет пространственного разделения электронных вакансий (рис. 2).

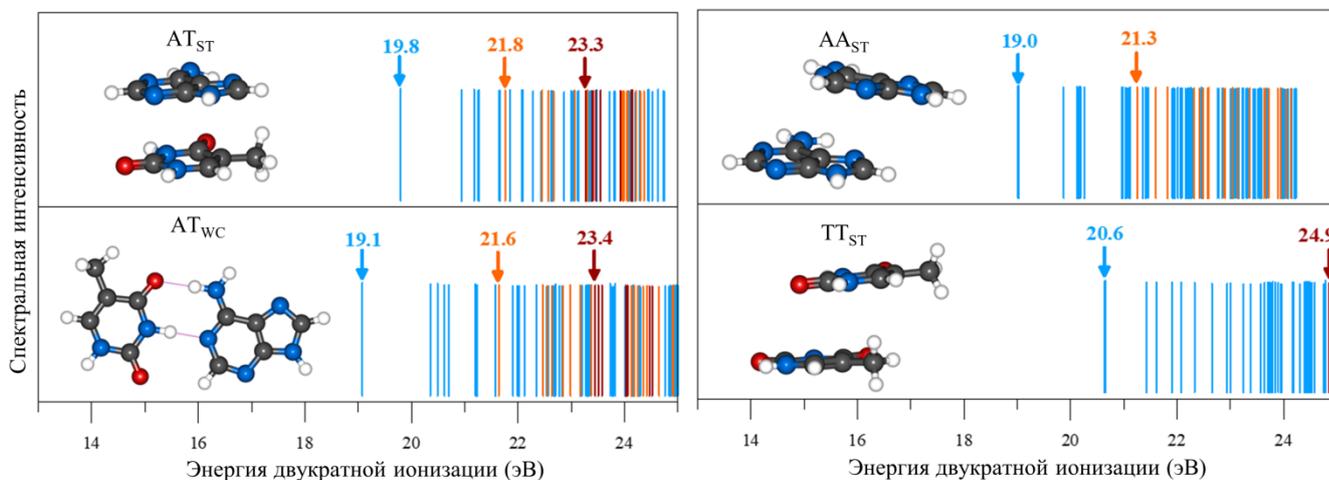


Рис. 2. Теоретические спектры двукратной ионизации димеров аденина и тимина. Голубым цветом показаны ICD-состояния, оранжевым – Оже-состояния на аденине, бордовым – Оже-состояния на тимине

Для смешанного стэкинг-димера  $AT_{ST}$  энергии низших Оже-состояний незначительно отличаются от таковых для водородно связанного димера  $AT_{WC}$  (на 0.2 эВ для аденина и на 0.1 эВ для тимина), тогда как пороговые энергии ICD-состояний выше на 0.7 эВ. В случае стэкинг-димера тимина  $TT_{ST}$  как энергия ICD, так и Оже на тимине выше, чем в  $AT_{WC}$  на 1.5 эВ. Иная картина наблюдается для стэкинг-димера аденина  $AA_{ST}$  – энергии Оже-состояний ниже, чем в  $AT_{WC}$  на 0.6 эВ, а пороговое значение образования ICD-состояний в 19.0 эВ сопоставимо с аналогичным значением для водородно связанной пары.

Тот факт, что пороговые энергии ICD в водородно связанном димере  $AT_{WC}$  и в стэкинг-димере  $AA_{ST}$  совпадают, позволяет предположить, что при воздействии ионизирующего излучения на аденин в составе ДНК релаксация образующихся внутривалентных электронных вакансий по механизму ICD может с одинаковыми энергетическими характеристиками происходить как с участием тимина комплементарной цепи, так и вдоль одной цепи при наличии стэкинг-связанных молекул аденина, предотвращая наиболее опасные двух цепочечные разрывы ДНК. Полученные результаты согласуются с данными работы [4], в которой показано, что обогащенные аденином участки одной цепи ДНК могут выступать в качестве эффективных проводников для переноса электронных вакансий.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-43-02210, <https://rscf.ru/project/25-43-02210/>*

1. Auger P. Sur l'effet photoélectrique composé // J. Phys. Radium. 1925. Vol. 6, № 6, P. 205-208.
2. Jahnke T. et al. Interatomic and intermolecular Coulombic decay // Chemical reviews. 2020. Vol. 120, № 20, P. 11295-11369.
3. Гришкова В.М., Крицкий О.Р., Трофимов А.Б., Скитневская А.Д. Теоретическое исследование влияния межмолекулярных взаимодействий на спектр двукратно ионизированных состояний в системах урацил –  $nH_2O$  ( $n = 1-4$ ) // ЖСХ. 2025. Т.66, № 2, С. 140030.
4. Peluso A., Caruso T., Landi A., Capobianco A. The dynamics of hole transfer in DNA // Molecules. 2019. Vol. 24, № 22, P. 4044

# РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ И СТРОЕНИЕ Pd-СОДЕРЖАЩИХ ИНТЕРМЕДИАТОВ СИНТЕЗА МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА ДИКАРБОНИЛИРОВАНИЕМ АЦЕТИЛЕНА

Донценко Н.А., Шамсиев Р.С.

Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова,  
МИРЭА – Российский технологический университет

Малеиновый ангидрид – циклический ненасыщенный ангидрид, применяющийся в производстве полиэфирных и алкидных смол, пластификаторов и сополимеров [1]. Представляет интерес метод получения maleinoyanogogo ангидрида окислительным дикарбонилированием ацетилена (рис. 1).

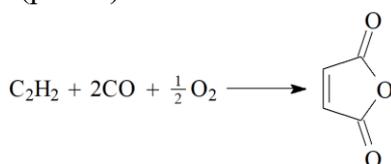


Рис. 1. Реакция получения maleinoyanogogo ангидрида окислительным дикарбонилированием ацетилена

Одним из преимуществ данного метода является использование CO в качестве реагента. Кроме того, данный метод может применяться для получения изотопологов maleinoyanogogo ангидрида, меченых  $^{13}\text{C}$ , которые используются в медицинской диагностике [2]. Катализаторами этой реакции являются комплексы Pd(II), в частности весьма эффективной [3] является каталитическая система PdBr<sub>2</sub>-LiBr-CH<sub>3</sub>CN (далее AN)-H<sub>2</sub>O.

В настоящей работе методом функционала плотности ωB97X-D3(BJ) в сочетании с базисом ZORA-def2-TZVP (SARC-ZORA-TZVP на атоме Pd) проведено моделирование основных стадий механизма получения maleinoyanogogo ангидрида путём окислительного дикарбонилирования ацетилена в присутствии [Pd(AN)Br<sub>3</sub>]<sup>-</sup>. Согласно проведённым расчётам, в качестве ключевых можно выделить следующие стадии механизма: формирование COOH-лиганда, образование π-комплекса ацетилена с Pd, внутрисферное cis-присоединение C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> к COOH-лиганду с образованием бидентатного -CH=CH-C(OH)=O-лиганда. Последняя стадия характеризуется максимальным значением энергии Гиббса активации (16.7 ккал/моль). Переходное состояние показано на рис. 2.

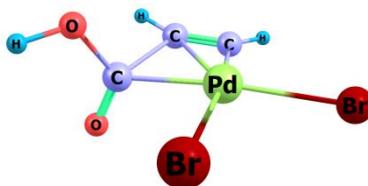


Рис. 2. Переходное состояние стадии cis-присоединения C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> к COOH-лиганду

1. Lohbeck K., Haferkorn H., Fuhrmann W., Fedtke N. Maleic and Fumaric Acids / Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2012. С. 145–155.
2. Elman A.R., Korneeva G.A., Noskov Yu.G., Khan V.N., Shishkina E.Yu., Negrimovsky V.M., Ponomarenko E.P., Konokhov L.O., Bruk L.G., Oshanina I.V., Temkin O.N. Isotope  $^{13}\text{C}$ -products synthesized for medicine diagnosis // Russ. Chem. J. 2013. Т. 57. С. 3–24.
3. Ошанина И.В., Голобородько С.И., Робинова Е.А., Руснак И.Н., Никифоров С.А., Прохоров С.А., Темкин О.Н., Калия О.Л. Окисление монооксида углерода кислородом в водно-ацетонитрильных растворах бромидных комплексов палладия(II) в присутствии фталоцианинатов Co(II), Fe(II) и Mn(III) // Тонкие химические технологии. 2019. Т. 14. С. 76–94.

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ ИТТРИЯ (III) С ПОЛИДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ ПИРИДИНОВОГО РЯДА

Дритов М.А., Собалев С.А., Митрофанов А.А.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Макроциклические лиганды на основе диаза-18-краун-6 эфиров с пиридиновым фрагментом и кислотными функциональными группами (ацетатными – PADA, фосфонатными – PADP, пиколинатными – PADPA (рис. 1)) представляют интерес как жёсткие основания по принципу ЖМКО, подходящие для комплексообразования с Y(III). Эти лиганды демонстрируют высокие константы устойчивости ( $\lg K > 15$ ) в комплексах с Pb(II) [1], что делает их перспективными для радиофармацевтики. Однако для Y(III), изотоп  $^{90}\text{Y}$  которого используется в  $\beta$ -терапии рака, вычислительные исследования отсутствуют. Комплексы Y(L) в соотношении 1:1 обладают термодинамической устойчивостью, сравнимой с Pb-аналогами, обеспечивая низкую диссоциацию для снижения токсичности (безопасность для спинного мозга) и возможность таргетинга [2]. Таким образом, проведение вычислительного исследования устойчивости комплексов Y(III) с этими лигандами необходимо для оценки их потенциала в качестве хелаторов для  $^{90}\text{Y}$ .

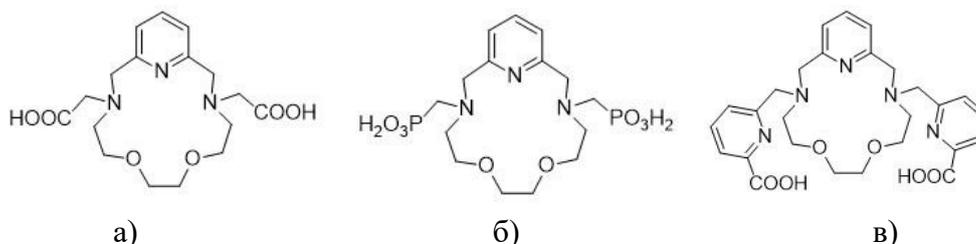


Рис. 1. Структурные формулы исследуемых лигандов: а) PADA, б) PADP и в) PADPA

В рамках исследования конформеры лигандов PADA, PADP и PADPA генерировались алгоритмом пчелиной колонии (STO-3G) [3], после чего для дальнейших квантово-химических DFT расчетов выбирался конформер с наименьшей энергией. Оптимизация равновесной геометрии лигандов и комплексов проводилась методом PBE0/ma-def2-TZVPв ORCA (версия 6.0.1) [4]. Для ускорения расчётов использовался алгоритм RIJCOSX, аппроксимирующий кулоновские и обменные интегралы, а влияние водного раствора учитывалось с помощью континуальной модели CPCM. Расчёт колебательных частот для оптимизированной структуры показал отсутствие мнимых частот, что подтверждает её соответствие минимуму энергии.

Для оценки устойчивости комплексов был произведен расчет констант устойчивости  $\lg K$  на основе  $\Delta G$  реакций образования комплексов. Упрощенная схема моделируемой реакции комплексообразования представлена ниже.



Для объектов исследования был выполнен топологический анализ электронной плотности в рамках квантовой теории атомов в молекулах (QTAIM) с помощью программного пакета Multiwfn (версия 3.8) [5]. Анализ молекулярного электростатического потенциала (МЭП), наложенного на изоповерхность электронной плотности лигандов, позволил выявить области с наиболее отрицательными значениями МЭП как перспективные для координации катиона металла (рис.2). Анализ расчетных значений электронной плотности  $\rho(r)$ , лапласиана электронной плотности  $\nabla^2\rho(r)$  и локальной плотности энергии  $H(r)$  в критических точках (3,-1) координационных связей показал, что, связь Y(III) с донорными атомами макроцикла носит преимущественно ионный характер с варьирующимся вкладом ковалентной составляющей в зависимости от конкретного донорного атома и его положения в лиганде.

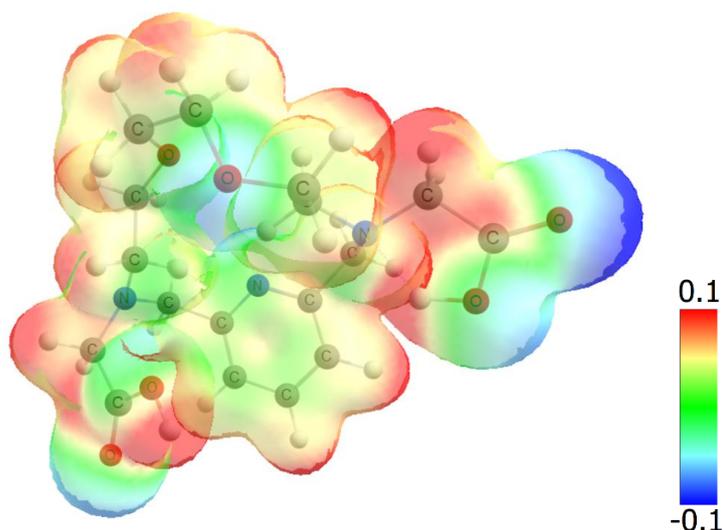


Рис. 2. Распределение молекулярного электростатического потенциала на изоповерхности электронной плотности для молекулы PADA

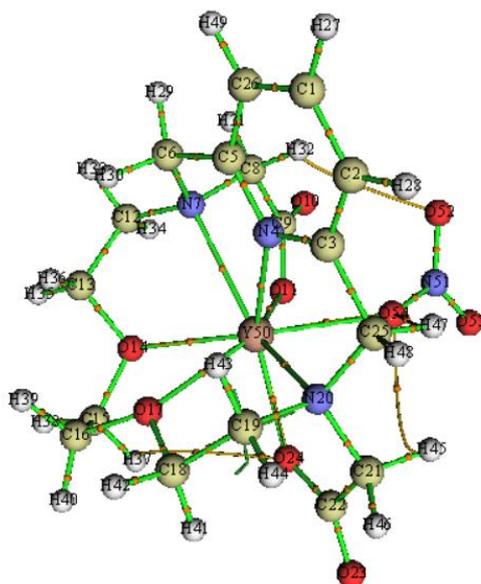


Рис. 3. Распределение критических точек электронной плотности (3,-1) связей в комплексе PADA с иттрием(III)

Проведённое вычислительное исследование демонстрирует, что лиганды PADA, PADP и PADPA образуют с Y(III) в водной среде термодинамически устойчивые комплексы с преимущественно ионным характером связи, что подтверждает их высокий потенциал в качестве хелаторов для изотопа  $^{90}\text{Y}$  и создаёт теоретическую основу для дальнейших экспериментальных исследований.

1. Zubenko A.D. et al. Effect of Pendant Groups in Double-Armed Crown Ethers on Lead Radionuclide Chelation // *Inorganic Chemistry*. 2025. V. 64, № 28. P. 14414–14427.
2. Otte A. et al. Yttrium-90 DOTATOC: first clinical results // *Eur. J. Nucl. Med.* 1999. V. 26, № 11. P. 1439–1447.
3. Smirnova A.A. et al. Artificial bees collect diverse conformers of small organic molecules // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2025. V. 27. P. 9590–9598.
4. Neese F. et al. The ORCA quantum chemistry program package // *J. Chem. Phys.* 2020. V. 152. No. L224108.
5. Lu T., Chen F. Multiwfn: A multifunctional wave function analyzer // *J. Comput. Chem.* 2012. V. 33. P. 580–592.

## СТРУКТУРА $\alpha$ -ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ДИФТОРИДА БОРА

Ерошин А.В., Шлыков С.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет

Исследование строения веществ имеет важнейшее значение в современной научной практике, поскольку оно помогает спрогнозировать и объяснить физико-химические свойства, выявить взаимосвязи между структурой и функциональностью материалов, способствуя разработке инновационных материалов с усовершенствованными характеристиками. В данной работе в качестве объектов исследования выбраны ацетилацетонатные комплексы дифторида бора  $\text{BF}_2\text{acacX}$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ; рис. 1). Известно, что материалы на основе бета-дикетонатовдифторида бора проходят испытания как биосенсоры и биомаркеры [1,2].

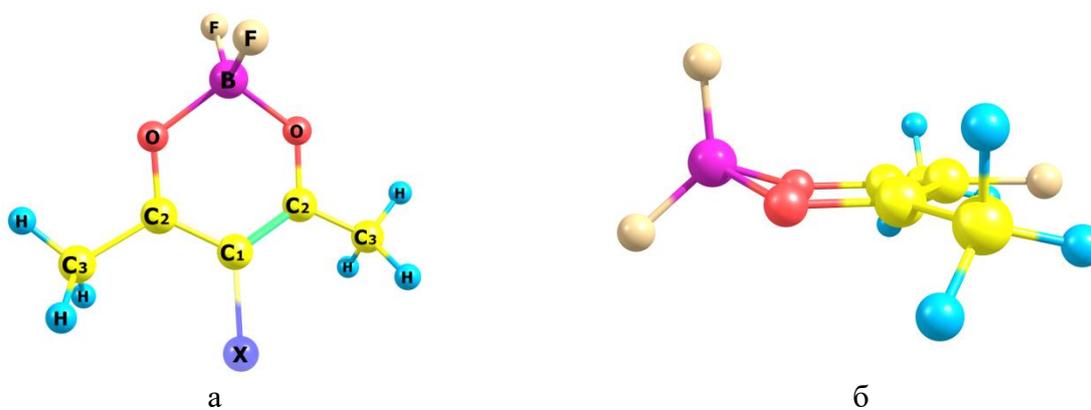


Рис. 1. (а) Общий вид молекул ацетилацетонатных комплексов дифторида бора  $\text{BF}_2\text{acacX}$ ,  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ; (б) нарушение плоскостности шестичленного цикла

Квантово-химические расчеты, включающие в себя оптимизацию геометрических параметров с последующим расчетом частот гармонических колебаний, были выполнены с использованием программного пакета Gaussian09 в рамках теории функционала плотности DFT. Был применен функционал PBE0 в сочетании с поляризационно-согласованным базисным набором aug-rcseg-2. Рассматриваемые комплексы обладают симметрией  $C_s$ . Шестичленный цикл проявляет искажение типа «конверт» («envelope»), при котором атом бора выходит из плоскости, образованной четырьмя атомами цикла O-C2-C2-O (рис. 1б), угол  $19\text{--}22^\circ$  с плоскостью O-B-O (см. величину угла B-O..O-C2 в табл. 1). Вместе с тем, для атома C1 также наблюдается выход из этой плоскости, хотя и в значительно меньшей степени, чем для атома B:  $6.6, 5.5$  и  $5.5^\circ$  в серии заместителей F-Cl-Br (см. величину угла C1-C2...C2-O в табл.), что позволяет говорить о структуре шестичленного цикла как о слабо выраженной форме «ванна». В то же время, структура симметрии  $C_{2v}$ , соответствующая плоскому циклу, имеет одну мнимую частоту  $i16\text{ см}^{-1}$ , отражающую тенденцию выхода атома B из плоскости. Геометрические параметры рассматриваемых комплексов представлены в таблице 1. Выход бора из плоскости шестичленного цикла может быть описан двугранным углом B-O..O-C2, чем ближе значение этого угла к  $180^\circ$ , тем ниже выход из плоскости. Колебание, соответствующее выходу бора из плоскости, имеет самую низкую частоту в теоретическом спектре, около  $46$  (F) и  $30$  (Cl, Br)  $\text{см}^{-1}$ , в то время как частоты остальных колебаний превышают  $70\text{ см}^{-1}$ . Длины связей C-C шестичленного цикла лежат между типичными одинарными и двойными связями, что указывает на наличие сопряжения в цикле. По этой же причине связь C-C<sub>ме</sub> в этой серии молекул,  $1.48\text{ \AA}$ , несколько короче типичной одинарной. Следует также отметить, что связи B-F неэквивалентны: расстояние B-F<sub>ак</sub> до аксиально расположенного фтора (угол между связью

$B-F_{ax}$  и плоскостью  $O-C\dots C-O$  составляет  $79^\circ$ ) выше, чем до экваториального атома фтора  $F_{eq}$ , угол около  $36^\circ$ .

Геометрические параметры ацетилацетонатных комплексов дифторида бора  $BF_2acacX$

Параметр	X = F	X = Cl	X = Br
Межъядерные расстояния, Å			
$B-F_{eq}$	1.350	1.351	1.351
$B-F_{ax}$	1.363	1.361	1.361
B-O	1.514	1.512	1.512
O-C2	1.280	1.277	1.278
C1-C2	1.387	1.395	1.395
C2-C <sub>Me</sub>	1.482	1.483	1.484
C1-X	1.346	1.726	1.885
Валентные и двугранные углы, °			
F-B-O	108.0	108.1	108.1
B-O-C2	122.1	123.1	123.2
O-C2-C1	120.3	120.8	120.8
O-C2-C <sub>Me</sub>	117.0	116.6	116.1
X-C1-C2	119.5	120.1	120.1
B-O...O-C2	157.6	161.1	161.2
C1-C2...C2-O	173.4	174.5	174.5

Анализ геометрических параметров, представленных в таблице 1, показывает, что длины связей в ацетилацетонатном комплексе практически не изменяются в  $\alpha$ -Cl и  $\alpha$ -Br-замещенных комплексах. Наибольшие отличия между параметрами этих соединений наблюдаются для величины валентного угла O-C2-C3, хотя и они являются незначительными. В то же время, отличие в геометрических параметрах для F-замещенного комплекса значительно выше и достигает почти  $0.01 \text{ Å}$  для расстояния C1-C2. Кроме того, для  $BF_2acacCl$  был получен профиль поверхности потенциальной энергии вращения метильной группы (рис. 2). Барьер такого вращения составил около  $0.5 \text{ ккал/моль}$ .

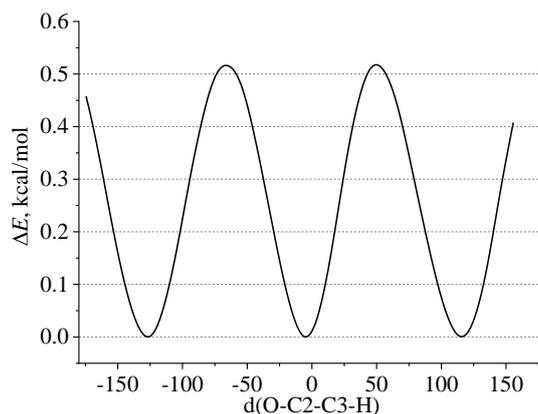


Рис. 2. Профиль поверхности потенциальной энергии вращения метильной группы для  $BF_2acacCl$

*Работа выполнена при поддержке РФФ, грант № 25-23-01393*

- Mukherjee S., Thilagar. P. Stimuli and shape responsive ‘boron-containing’ luminescent organic materials // J. Mater. Chem. C. – 2016 – Vol.4. – P. 2647–2662.
- Chen P.-Z., Niu L.-Y., Chen Y.-Z., Yang Q.-Z. Difluoroboron $\beta$ -Diketonate Dyes: Spectroscopic Properties and Applications // Coord. Chem. Rev. – 2017 – Vol. 350 – P. 196–216.

# ИЗУЧЕНИЕ ФОТОИЗОМЕРИЗАЦИИ БЕНЗОКСИМОВ НИТРОПРОИЗВОДНЫХ ПРИРОДНЫХ ХЛОРИНОВ

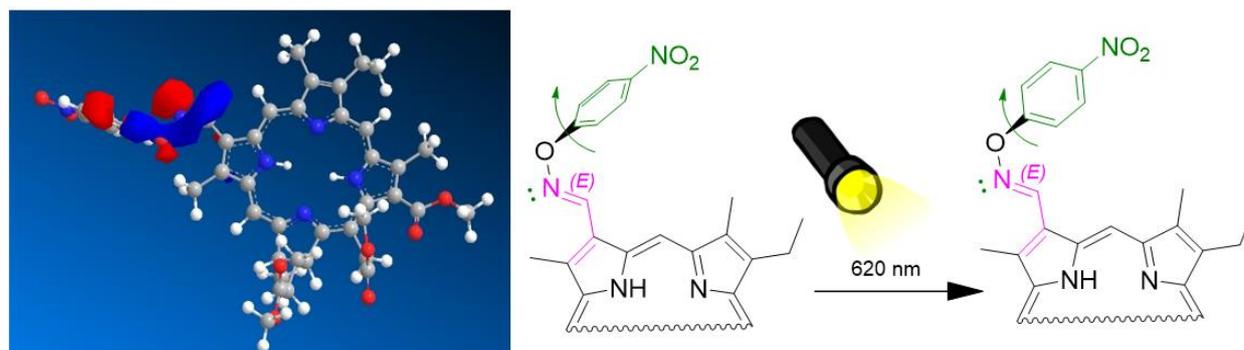
Жамбеева И.М., Тихонов С.И., Кароткевич Е.И., Лифаренко А.С., Грин М.А.

МИРЭА – Российский Технологический Университет

Исследование корреляции «структура–свойства» в ряду производных природных хлоринов представляет собой значимую научную задачу. Эта взаимосвязь является ключом к направленному дизайну фотосенсибилизаторов с заданными спектральными параметрами и к пониманию механизмов их фотохимических превращений. Перспективным направлением является разработка фотопереключаемых фотосенсибилизаторов для тераностики. В качестве платформы для их создания привлекательны бензоксимы, которые благодаря проявлению E/Z-фотоизомеризации расширяют сопряжённую  $\pi$ -систему хлоринового макроцикла и формируют изомеры с отличными друг от друга спектральными свойствами. Это открывает возможности для создания на их основе универсальных тераностических агентов.

В рамках разработанной стратегии был синтезирован ряд изомеров хлоринов, содержащих аминоксидензольный фрагмент, демонстрирующих изменяющиеся спектральные свойства. Анализ молекулярных орбиталей в приближении Хюккеля показал, что величина энергетической щели HOMO-LUMO зависит как от протяжённости  $\pi$ -системы, так и от *цис*-/*транс*-конфигурации заместителя. Конформационный поиск методом CREST выявил, что расчетные низкоэнергетические формы для каждого изомера согласуются с теоретически предложенными моделями. Данное соответствие позволяет предположить, что ключевым структурным изменением в процессе фотопереключения служит изменение двугранного угла в сопряженном фрагменте молекулы, которое и определяет различие в спектральных характеристиках E- и Z-изомеров.

Исследование спектральных характеристик полученных производных показало, что фотооблучение в области 620 нм (длина волны, предсказанная расчетами по методу Хюккеля для основного электронного перехода) приводит к изменению пространственной ориентации нитробензольного фрагмента относительно плоскости хлоринового макроцикла. Эта структурная перестройка подтверждается наблюдаемыми изменениями в спектрах поглощения и флуоресценции, а также в спектрах  $^1\text{H}$ -ЯМР, зарегистрированных до и после облучения. Наблюдаемые спектральные изменения, вероятно, обусловлены включением и выключением  $\pi$ -сопряжения в фрагменте  $-\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{Ph}$  в результате фотоизомеризации. Результаты квантово-химического моделирования дополнительно подтверждают существование корреляции между пространственным положением бензольного кольца относительно макроцикла и спектральными свойствами исследуемых соединений.



Расчет молекулярных орбиталей по Хюккелю и схема фотоизомеризации

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ 075-00727-25-05 от 20.03.2025 г.; FSFZ-2024-0013).

## РАЗЛОЖЕНИЕ КРАСИТЕЛЯ КИСЛОТНО-КРАСНОГО 2С. ОПРЕДЕЛЕНИЕ С ПОМОЩЬЮ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ ПУТЕЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДЕСТРУКЦИИ

Белова Н.В., Гусев Г.И., Заварихин И.В., Мостова Е.М., Родионов А.С., Гуцин А.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет

Методы химии высоких энергий играют ключевую роль в современных способах очистки сточных вод, особенно при удалении устойчивых к естественным процессам окисления органических загрязнителей, например, азокрасителей [1]. Эти методы основаны на использовании различных форм энергии для инициирования химических реакций, которые приводят к разрушению загрязнителей или их преобразованию в менее токсичные соединения. К основным методам химии высоких энергий, которые наиболее распространены в системах защиты окружающей среды, относятся фотохимия, радиационная химия и плазмохимия. Фотокатализ нашел широкое применение в очистке сточных вод благодаря своей способности разрушать широкий спектр органических соединений. Например, исследования показывают, что  $\text{TiO}_2$  может эффективно удалять различные красители, включая метиленовый синий, родамин В и другие соединения, присутствующие в сточных водах текстильных предприятий [1]. Дополнительно, фотокатализ может быть комбинирован с другими методами очистки, такими как диэлектрический барьерный разряд (ДБР), для достижения более высоких эффективностей удаления загрязнителей [1].

При радиоллизе водных растворов красителей, насыщенных воздухом, либо кислородом, большая часть атомов  $\bullet\text{H}$  преобразуется в  $\text{O}_2$  и  $\bullet\text{HO}_2$ .  $\text{O}_2$  и  $\bullet\text{HO}_2$  довольно инертны по отношению к ароматическим соединениям. Однако они могут легко реагировать с некоторыми промежуточными продуктами в процессе минерализации. Дегградация красителей инициируется исключительно окислением  $\bullet\text{OH}$ . Кроме того, гидроксильные радикалы, образующиеся при радиоллизе воды, являются электрофильными окислителями и атакуют богатые электронами участки молекул, такие как ароматические кольца и группа  $-\text{NH}_2$ , которые обычно присутствуют во многих молекулах красителей, например, в молекуле кислотного-красного 2С или Е 122 Кармуазин (рис. 1). Химическая формула вещества —  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_7\text{S}_2$ . В его составе — две ароматические группы, соединённые азогруппой  $-\text{N}=\text{N}-$  [1].

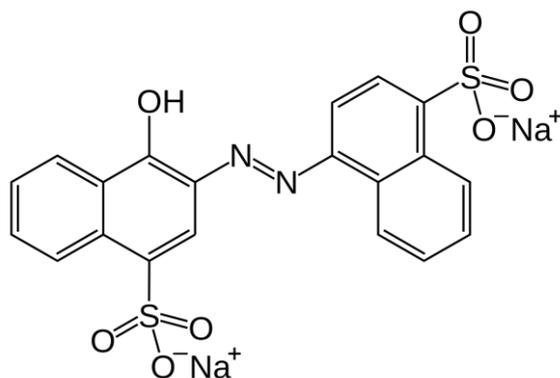


Рис. 1. Структурная формула красителя кислотного-красного 2С

Описание путей деструкции молекул под действием диэлектрического барьерного разряда часто основывается на анализе конечных продуктов распада. Первоначальные же стадии распада, непосредственно в зоне горения плазмы, предсказываются авторами лишь на основании теоретических основ и математических расчетов, и не подтверждаются экспериментально ввиду сложности регистрации продуктов деструкции непосредственно в

зоне горения разряда. Исследований, в которых полученные результаты подтверждались квантово-химическими расчетами, практически нет.

В рамках данного исследования проведены эксперименты по деструкции красителя кислотно-красный 2С, а также проведен анализ распределения электронной плотности в молекуле красителя (рис. 2) с целью определения путей распада молекулы в условиях неравновесной плазмы диэлектрического барьерного разряда.

Квантово-химические расчеты выполнены в программном комплексе GAUSSIAN 09 [2], в рамках теории функционала плотности (DFT), с использованием трехпараметрического гибридного функционала B3LYP [3–7] и корреляционно-согласованного базисного набора (cc-pVTZ) [8, 9]. Топологический анализ функции распределения электронной плотности  $\rho(r)$  был выполнен с использованием программы AIMAll Professional [10]. Анализ естественных орбиталей выполнен с использованием программы NBO 5G [11] программного комплекса PC GAMESS [12]. Визуализация результатов выполнена с помощью программы ChemCraft [13].

Модельный раствор красителей готовится смешиванием навески кислотного красного 2С с дистиллированной водой. Начальная концентрация красителя составляла 100 мг/л. Схема экспериментальной установки для обработки водных растворов красителя и параметры проведения эксперимента представлены в [14]. Концентрацию красителей в растворе определяли спектрофотометрическим методом по спектрам поглощения в диапазоне длин волн 200-800 нм. Кислотный красный 2С имеет основную полосу поглощения с максимумами 515 нм, что соответствует переходам  $n \rightarrow \pi^*$  групп  $C = N$  и  $C = O$  [1]. УФ-спектры до и после обработки регистрировали с использованием спектрофотометра UNICO, мод. 2804.

В зависимости от времени контакта с зоной горения плазмы получены спектры поглощения после обработки (рис. 2). Максимальная эффективность обесцвечивания растворов красителя составила 79%, что соответствует эффективностям, продемонстрированным в работах других авторов [15].

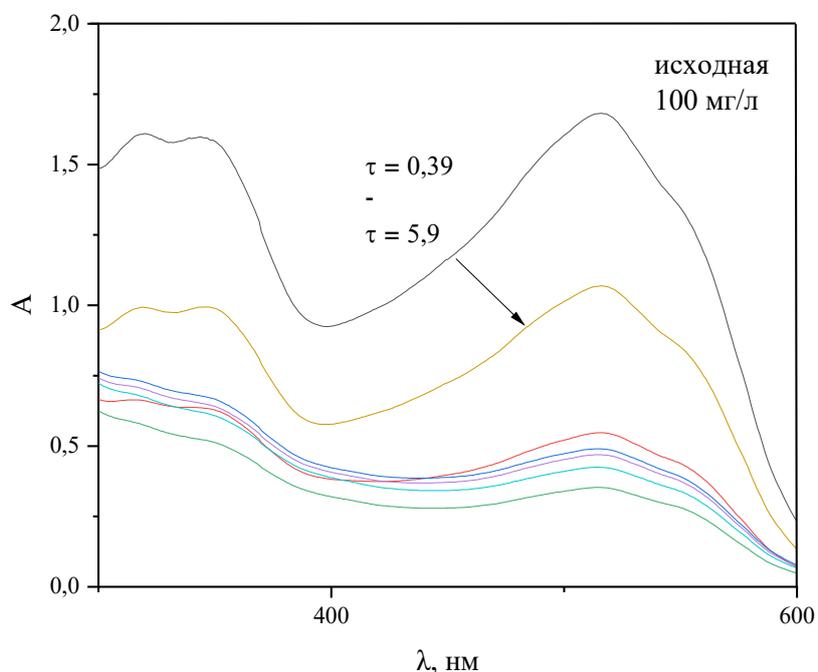


Рис. 2. Эффективность обесцвечивания кислотного красного 2С от времени контакта с зоной разряда

Оптимизированные величины межъядерных расстояний C-C, а также величины, характеризующие порядки связей (индексы Вайберга, Q, и топологические значения индекса электронной делокализации  $\delta$ ) в двух «нафталоподобных» фрагментах (Nph) не соответствуют

значениям ни для чисто одинарных, ни для двойных связей. Это косвенно указывает на существование  $\pi$ -сопряжения в этих фрагментах. В схеме NBO такое  $\pi$ -сопряжение также описывается донорно-акцепторными взаимодействиями. Так, например, энергия взаимодействия ( $E^{(2)}$ ), рассчитанная в рамках теории возмущений 2 порядка, для взаимодействия  $\pi(\text{C8-C11}) \rightarrow \pi^*(\text{C9-C10})$  составляет 17.2 ккал/моль, а для  $\pi(\text{C20-C21}) \rightarrow \pi^*(\text{C22-C23})$  20.0 ккал/моль. Значения эллиптичности для связей С-С в кольцах также подтверждают, что связи обладают выраженным  $\pi$ -характером (по сравнению с  $\epsilon = 0,200$  для бензола [10], например,  $\epsilon(\text{C9-C10}) = 0,230$ ,  $\epsilon(\text{C8-C9}) = 0,158$ ,  $\epsilon(\text{C8-C11}) = 0,221$ ). Отметим, что связи С-С в кольце, содержащем заместитель О-Н, в целом, несколько менее прочные, чем связи в другом фрагменте Nph, по всей видимости, из-за переноса электронной плотности в сторону атома кислорода. Наиболее прочной связью в молекуле, характеристики которой близки к свойствам двойных связей, является N-N. Наличие донорно-акцепторных взаимодействий, обусловленных переносом электронной плотности со связывающих орбиталей на  $\pi^*(\text{N-N})(E^{(2)}(\pi(\text{C20-C21}) \rightarrow \pi^*(\text{N18-N19}))=22.1$  ккал/моль,  $E^{(2)}(\pi(\text{C9-C10}) \rightarrow \pi^*(\text{N18-N19}))=22.9$  ккал/моль) способствует образованию практически плоского основного скелета молекулы. Так, валентный угол C13-C10-N18-N19 составляет 9.0 град, а N18-N19-C21-C22 всего 0.4 град.

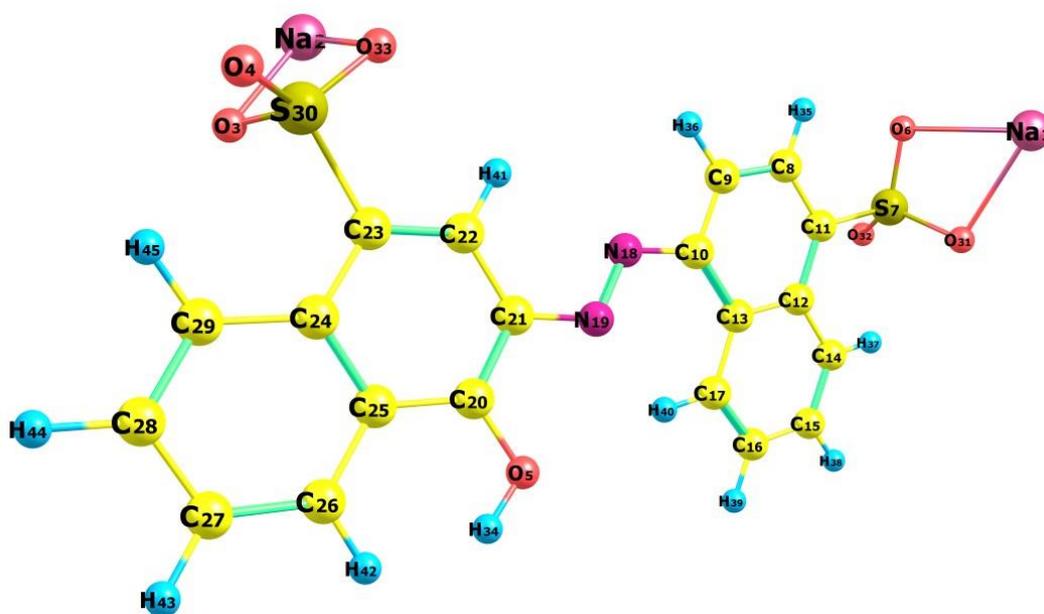


Рис. 3. Равновесная структура молекулы красителя Кислотно-красного 2С.  
Нумерация атомов

Анализ топологических характеристик в ВСП показывает, что электронная плотность,  $\rho$ , коррелирует с соответствующими расстояниями между связями. Отрицательные значения лапласиана ( $\nabla^2\rho$ ) и полной электронной энергии ( $H(r_p) = G(r_p) + V(r_p)$ ) для большинства ВСП указывают на ковалентный характер химических связей в исследуемой молекуле, за исключением связей Na-O, которые по всем параметрам проявляют ионный характер. Отметим, что оба атома Na бидентатно ориентированы атомами кислорода групп  $\text{SO}_3$ . Одновременно были обнаружены три слабых внутримолекулярных взаимодействия:  $\text{O4} \cdots \text{H45}$ ,  $\text{N19} \cdots \text{H40}$ ,  $\text{H34} \cdots \text{H42}$ . Если первые два могут быть отнесены к внутримолекулярным водородным связям, то внутримолекулярные взаимодействия  $\text{H} \cdots \text{H}$  характеризуются в рамках QTAIM как «closed-shell interactions», поскольку в ВСП низкое значение электронной плотности, положительные значения лапласиана, а величина локальной электронной плотности энергии, близка к нулю. Считается, что такие взаимодействия вносят вклад в энергию стабилизации свободной молекулы и кристаллической упаковки [8].

Исходя из результатов выполненных квантово-химических расчетов, можно предположить, что первичная деструкция молекул красителя кислотного-красного 2С будет проходить с разрывом слабых невалентных взаимодействий (в том числе, Na-O), связей S-C, C20-O5 и образованием на первой стадии радикалов -ОН, -SO<sub>3</sub>, -Nph. При дальнейшей деструкции, вероятно, произойдет разрыв связей C-N. Деструкция бициклических фрагментов будет протекать по связям C10-C13, C23-C24, C20-C25, C21-C22, C11-C12, C24-C25, C12-C13.

Как уже отмечалось выше, связь между двумя атомами азота в молекуле красителя является одной из наиболее прочных среди внутримолекулярных химических связей. Обесцвечивание растворов говорит о разрушении и данной связи, т.к. свидетельствует о разрыве азогруппы в соединении. На основании этого, а также данных, полученных в результате измерения содержания продуктов деструкции после обработки красителя в плазме ДБР, можно сделать вывод не только об эффективности процесса разложения красителя, но и о возможности комбинирования традиционных методов определения концентраций промежуточных и конечных продуктов деструкции, с подтверждением полученных результатов квантово-химическими расчетами по анализу распределения электронной плотности в молекуле красителя.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 25-23-20200).*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.*

1. Rauf M.A., Ashraf S.S. Radiation induced degradation of dyes—an overview. // Journal of hazardous materials. 2009. V. 166, №. 1. P. 6-16.
2. M.J. Frisch, et al. Gaussian 16 Revision C.01. 2016.
3. C.W. Bauschlicher, H. Partridge Cr2 revisited. // Chem. Phys. Lett. 1994. V. 231. P. 277-282.
4. A.D. Becke Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648-5652.
5. A.D. Becke Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // Phys. Rev. A. 1988. V. 38. p. 3098-3100.
6. C. Lee, W. Yang, R.G. Parr Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. P. 785-789.
7. S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. // Can. J. Phys. 1980. V. 58. P. 1200-1211.
8. T.H.J. Dunning Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. P. 1007-1023.
9. R.A. Kendall, T.H.J. Dunning, R.J. Harrison Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions. // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. P. 6796-6806.
10. T.A. Keith, AIMAll, TK Gristmill Software, Overland Park, KS, USA, 2016
11. E.D. Glendening, J. Badenhoop, K. , A.E. Reed, J.E. Carpenter, J.A. Bohmann, C.M. Morales, F. Weinhold NBO 5.G., 2004, <http://www.chem.wisc.edu/~nbo5>, 2004
12. A.A. Granovsky, PC GAMESS version 7.1 (Firefly), <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
13. G.A. Zhurko, D.A. Zhurko, ChemCraft version 1.6 (build 312), <http://www.chemcraftprog.com/index.html>
14. Гуцин А.А., Гриневич В.И., Квиткова Е.Ю., Гусев Г.И., Шутов Д.А., Иванов А.Н., Манукян А.С., Рыбкин В.В. Газовые разряды как инструмент очистки газовых и растворных сред и синтеза неорганических материалов. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2023. Т. 66, Вып. 7. С. 120–131.
15. Tichonovas M. et al. Degradation of various textile dyes as wastewater pollutants under dielectric barrier discharge plasma treatment. // Chemical Engineering Journal. 2013. V. 229. P. 9–19.

# МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ХЛОРИНОВ И БАКТЕРИОХЛОРИНОВ МЕТОДОМ TD-DFT С ЦЕЛЬЮ РАЦИОНАЛЬНОГО ДИЗАЙНА ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ФДТ

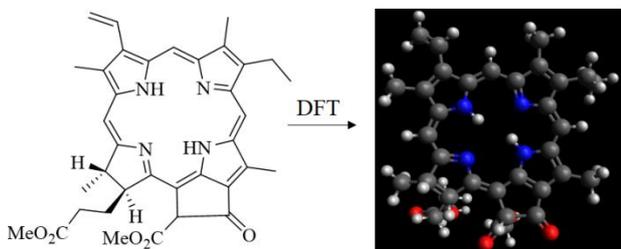
Зотов В.В., Картава Ю.С., Погорилый В.А., Грин М.А.

МИРЭА – Российский технологический университет

Фотодинамическая терапия (ФДТ) представляет собой активно развивающийся минимально инвазивный метод лечения онкологических заболеваний, основанный на селективной фотоактивации специальных агентов – фотосенсибилизаторов (ФС) – в опухолевой ткани. Перспективным направлением является разработка ФС на основе природных тетрапиррольных макроциклов, таких как хлорины и бактериохлорины, которые характеризуются высокой эффективностью генерации синглетного кислорода и возможностью тонкой химической модификации.

Ключевым фактором, ограничивающим эффективность ФДТ при лечении глубоко расположенных злокачественных новообразований, является сильное поглощение и рассеяние света биологическими тканями в видимой области спектра. Оптимизация терапии требует создания ФС, максимум поглощения которых находится в так называемом «терапевтическом окне» (650-900 нм), где проникновение света в ткани максимально. Однако эмпирический поиск таких соединений методами синтетической химии сопряжен с значительными временными и ресурсными затратами.

Целью данной работы является оценка точности и применимости метода зависящей от времени теории функционала плотности (TD-DFT) для предсказания положений полос поглощения (включая длинноволновую Q<sub>y</sub>-полосу) в электронных спектрах производных природных хлоринов и бактериохлоринов. Акцент делается на изучении корреляции между расчётными данными и экспериментальными спектрами с целью валидации метода для последующего использования в рациональном компьютерном дизайне новых высокоэффективных фотосенсибилизаторов.

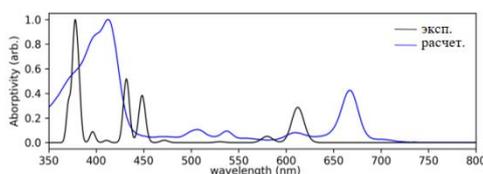


Оптимизация геометрии анализируемой молекулы

ABSORPTION SPECTRUM VIA TRANSITION ELECTRIC DIPOLE MOMENTS

Transition	Energy (eV)	Energy (cm <sup>-1</sup> )	wavelength (nm)	f <sub>osc</sub> (D)	S <sub>0</sub> (a.u.)	S <sub>1</sub> (a.u.)	IR (cm <sup>-1</sup> )	IR (cm <sup>-1</sup> )
0-1A → 1-1A	2.287700	17887.8	543.6	0.14669789	6.4882	-1.7287	1.4938	1.3922
0-1A → 2-1A	2.442080	19596.6	507.7	0.02451775	0.4896	-0.1316	0.5714	0.2121
0-1A → 3-1A	3.152760	25248.2	383.2	0.74761811	0.9622	-1.2417	1.4880	1.3895
0-1A → 4-1A	3.239700	25876.5	386.2	0.22562088	2.8626	0.1302	1.5078	0.7196
0-1A → 5-1A	3.228150	25824.9	386.8	0.89051138	1.5672	-1.9781	0.5478	1.4788
0-1A → 6-1A	3.288405	26298.2	377.4	0.04264389	0.5289	0.5084	0.3018	0.2248
0-1A → 7-1A	3.351815	27024.2	367.4	0.00088877	0.0019	0.0058	0.0506	0.0076
0-1A → 8-1A	3.647950	29376.6	331.1	0.01361132	0.1865	0.1762	0.4711	0.1222
0-1A → 9-1A	3.731110	30005.2	323.1	0.00729874	0.1805	0.0005	1.0581	0.0064
0-1A → 10-1A	3.875080	31091.4	312.4	0.18891294	1.9489	0.4058	1.5269	0.6241
0-1A → 11-1A	3.968900	31805.5	307.5	0.00207126	0.1315	0.0051	1.0522	0.0064
0-1A → 12-1A	3.924115	31488.6	311.2	0.02109126	0.2185	-0.0717	1.1368	0.0225
0-1A → 13-1A	4.013564	32128.8	305.3	0.04446092	0.7355	-0.4262	0.5119	0.5245
0-1A → 14-1A	4.231700	33856.5	287.9	0.00119025	0.0115	0.1325	0.1881	0.0223
0-1A → 15-1A	4.271738	34251.3	284.7	0.05744560	0.5428	0.2753	0.5789	0.3811
0-1A → 16-1A	4.344840	34886.5	280.6	0.02719181	0.4958	0.4855	0.2299	0.4982
0-1A → 17-1A	4.354252	35119.1	281.7	0.00221948	0.0647	0.0614	0.3477	0.0447
0-1A → 18-1A	4.418480	35548.0	276.9	0.01111175	0.1451	0.0001	0.8786	0.0167
0-1A → 19-1A	4.488100	36281.5	271.2	0.00574589	0.0721	0.1578	1.1096	0.1166
0-1A → 20-1A	4.548477	36848.8	267.2	0.00098979	0.0127	0.0483	0.1826	0.0413
0-1A → 21-1A	4.594277	37368.8	263.8	0.05087779	0.1185	0.4581	0.1927	0.2484
0-1A → 22-1A	4.648807	37952.1	257.9	0.00097623	0.0487	0.1098	0.1576	0.2164
0-1A → 23-1A	4.615591	37227.7	264.8	0.07654461	0.6754	0.8175	0.4749	0.6885
0-1A → 24-1A	4.688897	37982.2	257.5	0.00191087	0.0305	0.0856	0.1232	0.1751
0-1A → 25-1A	4.647475	37484.4	264.8	0.00518641	0.1745	0.4224	0.5219	0.4894
0-1A → 26-1A	4.676110	37862.4	261.2	0.01191916	0.1789	0.3856	0.6481	0.6761
0-1A → 27-1A	4.857965	37991.1	261.9	0.21872727	1.0249	0.7818	1.8991	0.8285
0-1A → 28-1A	4.737770	38042.4	259.4	0.00570111	0.0907	0.0514	0.2118	0.0338
0-1A → 29-1A	4.791482	38611.9	254.7	0.00924939	0.0787	0.2405	0.1481	0.0548
0-1A → 30-1A	4.824880	38911.7	251.8	0.00085429	0.0624	-0.1745	0.1912	0.0166

Расчёт максимумов поглощения и других квантово-химических параметров



Построение спектра поглощения и его сопоставление с экспериментальными данными

Схематичное представление процесса моделирования электронного спектра поглощения с помощью TD-DFT

Исследование проведено в рамках проекта «НИЧ-РАДИОФАРМАПРЕПАРАТЫ-П25» в рамках реализации Программы стратегического академического лидерства РТУ МИРЭА «Приоритет2030».

# КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ СУЖЕНИЯ АЗЕПИНОВОГО ЦИКЛА В ПИРИДИНОВЫЙ

Зудина П.В., Плехович С.Д., Будруев А.В., Давыдов Д.А.

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет

Азагетероциклы представляют собой биологически-активные вещества, широко распространённые в природе и обладающие высоким структурным разнообразием. Совокупность этих свойств вызывает большой интерес в различных областях науки, а в частности в фармакологии, являясь психоактивными, противомикробными, противовирусными и анальгетическими агентами.

Одним из ключевых аспектов таких работ является возможность тонкой настройки молекулярных свойств активных фармацевтических агентов путем изменения отдельных атомов в молекуле, что может радикально изменить ее свойства, влияя на такие ключевые характеристики, как образование водородных связей, полярность, метаболическая стабильность, селективность и растворимость. Особенно важна замена ароматического атома углерода на атом азота.

Преобразования скелетов соединений достигаются путем замены, добавления или удаления атомов или реорганизации основной структуры соединения. Данные операции молекулярного редактирования позволяет существенно повысить эффективность разработки лекарственных препаратов. Взамен поэтапному классическому синтезу гетероаренов из составных блоков, структурные варианты можно получать напрямую, опираясь на внешний вид получаемого соединения [1]. Для общего понимания протекания подобных процессов методами квантовой химии был изучен механизм реакции сужения семичленных гетероциклов, азепинов, до пиридинов.

Оптимизация геометрий, исследуемых молекул, по минимуму энергии и расчёт переходных состояний проводился на основе метода DFT с функционалом B3LYP и базисным набором 6-311G++(d,p) [2] в программном модуле Gaussian. Этот гибридный функционал обеспечивает повышенную точность энергии и согласуется с высокоуровневыми вычислительными методами [3].

В лабораторных условиях реализуется фотолиз 2-метоксикарбонил-фенилазида **1** с образованием трёх интермедиатов **2** – **4** (рис. 1).

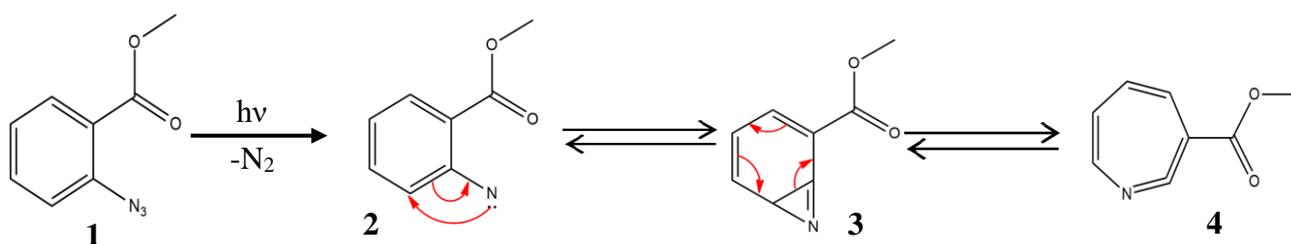


Рис. 1. Фотолиз 2-метоксикарбонил-фенилазида **1**

В процессе фотоиницирования азид **1**, теряя молекулу азота, превращается в высоко реакционноспособный синглетный арилнитрен **2**. Совместное нахождение в одной плоскости кислорода карбоксильной группы и нитренового азота приводит к сильному отталкиванию соседних атомов. Данное обстоятельство приводит к понижению барьера энергии активации при циклизации арилнитрена **2**, образуя тем самым азириин **3**, который затем перегруппировывается в кетенимин **4** [2].

Полученный кетенимин **4** вступает в реакцию нуклеофильного присоединения с ариламином, в частности с анилином **5**. Продуктом данной реакции является 2-анилинозамещенный 1Н-азепин **6** (рис. 2).

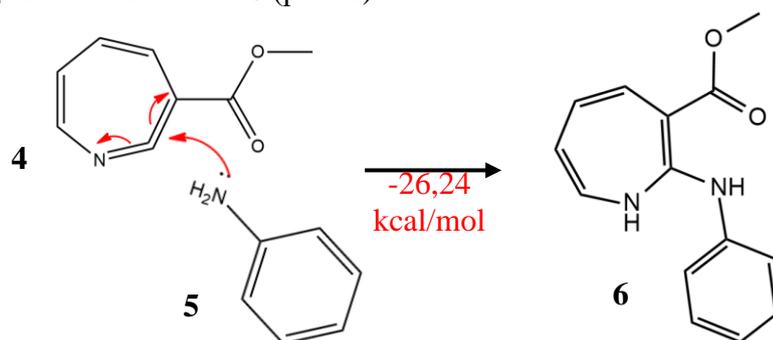


Рис. 2. Схема химического превращения кетенимина в 1Н-азепин

Sp-гибридный атом углерода, находящийся в окружении электроноакцепторных групп, стягивающих на себя электронную плотность, подвергается нуклеофильной атаке со стороны аминогруппы анилина. Образующаяся N–C-связь в амине **5** способствует отщеплению протона и дальнейшему его присоединению к атому азота в семичленном гетероцикле.

Азепины могут существовать в виде таутомерных форм, чем и обусловлен дальнейший переход атома водорода из положения 1 в положение 7 (рис. 3).

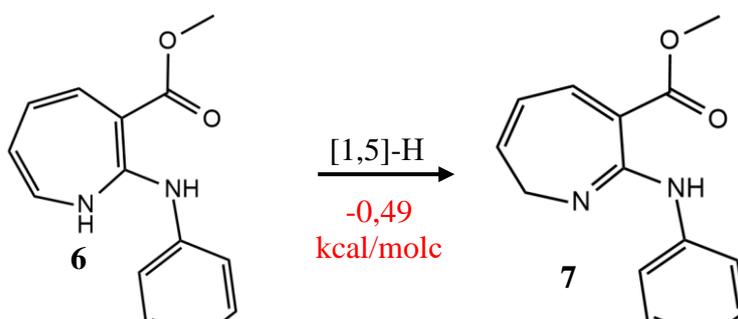


Рис. 3. Перегруппировка 1Н-азепина в 7Н-азепин

В общем виде миграция водорода внутри азепинового кольца (рис. 4) может осуществляться как последовательный переход атома водорода к соседним атомам в цикле, например, 6→7, 7→8 или же перескок протона на более энергетически-выгодное положение внутри цикла. Энергетические эффекты этих переходов приведены в таблице (табл. 1).

Таблица 1

Энергетические эффекты таутомерных переходов

Таутомерный переход	$\Delta G$ , kcal/mol	$\Delta H$ , kcal/mol
6→7	-0,49	-0,51
6→8	-7,25	-7,14
6→9	-2,87	-2,74
6→10	-1,52	-1,36
6→11	-3,25	-2,67
6→12	7,55	7,67

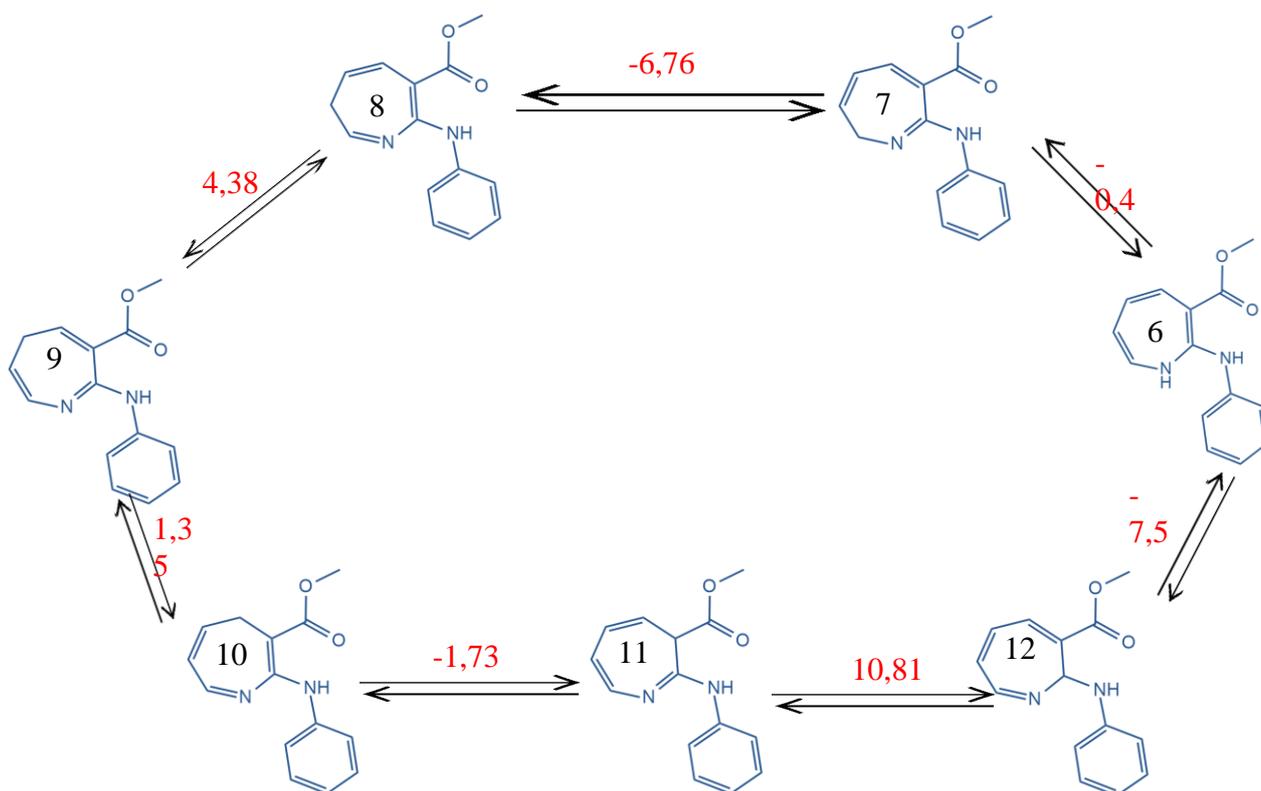


Рис. 4. Схема таутомерных переходов 2-анилино-3-метоксикарбонил-азепина

Дальнейшее сужение цикла протекает через стадию образования бициклического соединения. Азепин **7** проходит через серию резонансных структур и перегруппировывается в 1-азобицикло[4.1.0]гепта-2,4-диен **13** (рис. 5).

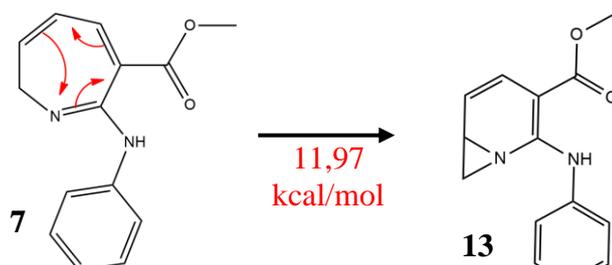


Рис. 5. Перегруппировка азепина с образованием бициклического соединения

И каждый таутомер может идти по этому же пути сужения цикла, но с различной энергетикой процесса (табл. 2).

Таблица 2

Энергетические характеристики процесса образования бициклического соединения из соответствующего таутомера азепина

Исходный азепин	$\Delta G$ , kcal/mol	$\Delta H$ , kcal/mol
7	11,97	11,81
8	9,12	8,81
9	5,07	4,81
10	4,46	3,88
11	367,41	367,99
12	18,02	18,41

В результате нуклеофильной атаки бицикла **13** молекулой воды азиридиновый цикл раскрывается. Образующаяся в результате раскрытия метокси-группа может быть соединена с атомом азота в пиридиновом цикле **16**, либо же с соседним незамещенным атомом углерода (рис. 6).

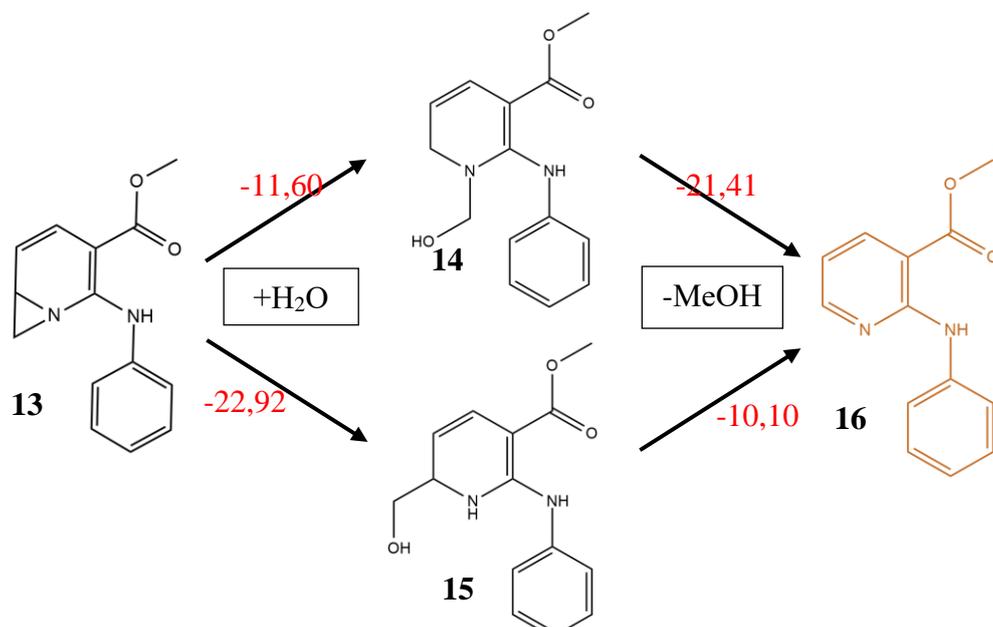


Рис. 6. Схема раскрытия азиридинового цикла с образованием пиридина

И каждое, образовавшееся бициклическое соединение может вступать в последующие реакции с образованием одного и того же продукта 2-амино-3-метоксикарбонил пиридина.

Обобщая изложенное, ключевыми стадиями механизма сужения азепинового цикла до пиридинового являются фотолиз арилазида с последующей прегруппировкой в кетенимин, затем осуществляется нуклеофильное присоединение амина с образованием азепина, миграция протона от атома азота к соседнему незамещенному атому углерода в семичленном цикле, сужение цикла с образованием бициклического соединения и раскрытие азиридинового цикла с отщеплением метанола. В результате, продуктом этих модификаций является 2-амино-3-метоксикарбонилпиридин.

1. Xu Y.-A., Xiang S.-H., Che J.-T., Wang Y.-B., Tan B. Skeletal Editing of Cyclic Molecules Using Nitrenes // Chinese Journal of Chemistry. – 2024. – V. 42. – №. 21. – P. 2656-2667.
2. Xue J., Luk H. L., Eswaran S. V., Hadad C. M., Platz M. S. Ultrafast Infrared and UV–Vis Studies of the Photochemistry of Methoxycarbonylphenyl Azides in Solution // The Journal of Physical Chemistry A. – 2012. – V. 116. – №. 22. – P. 5325-5336.
3. Tuo N.T., Kouman K.C., Dembele G. S., Konate B., Soro D., Kodjo C.G., Ziao N. Theoretical Study of Reactivity and Stability of a Thiazine Derivative Series by the Density Functional Theory (DFT) Method // Journal of Materials Physics and Chemistry. – 2023. – V. 11 - №. 1. – P. 1-7.

# СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ ДЛЯ ПРЕДСКАЗАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ СДВИГОВ ЯМР <sup>11</sup>B В БОРСОДЕРЖАЩИХ КРАСИТЕЛЯХ

Исаев Я.И., Ксенофонов А.А., Макаров Д.М., Ходов И.А.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН

В современной химии борсодержащие красители, такие как BODIPY, находят широкое применение в качестве флуоресцентных сенсоров, компонентов органической электроники и фотосенсибилизаторов. Одним из ключевых методов установления и мониторинга изменения их структуры является ЯМР-спектроскопия на ядре <sup>11</sup>B. Однако, для исчерпывающего описания экспериментальных данных, отражающих изменения в структуре молекул, требуется поддержка со стороны расчётных методов. Традиционные квантово-химические подходы, такие как DFT/GIAO, обеспечивают приемлемую точность, но требуют значительных вычислительных ресурсов и времени. В то же время методы машинного обучения демонстрируют потенциал для быстрого и точного предсказания спектральных параметров, в частности величин химического сдвига.

В работе проведено прямое сравнение точности и эффективности методов машинного обучения и стандартных квантово-химических расчётов для предсказания химических сдвигов ЯМР <sup>11</sup>B в ряду BODIPY и родственных бор(III) комплексов.

В качестве квантово-химического подхода использовался метод DFT/GIAO с функционалом  $\omega$ B97XD и базисными наборами aug-cc-pVDZ и aug-cc-pVTZ, с учётом растворителя в модели PCM. Для машинного обучения были применены алгоритмы, такие как RFR (RandomForestRegression), XGBoost, DNN (Deep Neural Networks) и трансформерные архитектуры, с использованием различных молекулярных дескрипторов, включая ISIDA, OEstate, RDKit и alvaDesc. Модели обучались и валидировались на наборе из 936 молекул, а тестирование проводилось на 29 синтезированных BODIPY.

Наилучший результат показала модель на основе RFR с фрагментными дескрипторами ISIDA. Её ошибка предсказания (RMSE) составила 0.41 м.д. на тренировочном наборе и 0.14 м.д. на тестовом наборе. Точность расчётов DFT/GIAO оказалась существенно ниже: RMSE = 0.73 м.д. с базисом aug-cc-pVDZ и возростала до 2.18 м.д. с aug-cc-pVTZ. При этом время одного расчёта DFT/GIAO с учётом полной оптимизации геометрии и расчёта химических сдвигов составляло в среднем 680 минут, в то время как предсказание с помощью модели машинного обучения выполняется практически мгновенно. Дополнительный анализ показал, что ключевую роль в улучшении точности модели машинного обучения сыграло использование фрагментных дескрипторов, которые способны учитывать влияние как ближнего, так и дальнего молекулярного окружения атома бора, что важно для точного предсказания химического сдвига. Это открывает новые перспективы для применения методов машинного обучения в химии, где быстрые и точные расчёты могут значительно ускорить процесс разработки новых материалов и сенсоров.

Разработанная модель машинного обучения продемонстрировала более чем трёхкратное превосходство в точности и на порядки более высокую скорость предсказания по сравнению с традиционными квантово-химическими методами. Это делает её эффективным инструментом для интерпретации экспериментальных спектров ЯМР <sup>11</sup>B и может существенно ускорить исследовательский процесс в области молекулярной химии и материаловедения.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ 075-15-2021-579) и гранта Российского научного фонда (РНФ № 22-13-00257).*

# КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ПАРАМЕТРА АКТИВНОСТИ *N*-ГИДРОКСИФТАЛИМИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РЕАКЦИИ АЭРОБНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОПЕНТИЛБЕНЗОЛА

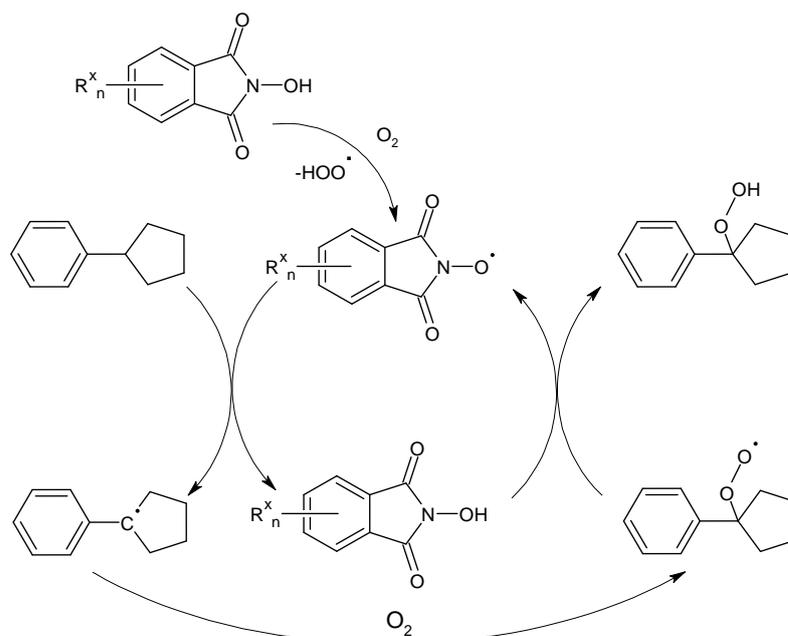
Калачев И.С., Баёв Е.И., Курганова Е.А.

Ярославский государственный технический университет

Квантово-химические расчеты как один из методов современной химии позволяют определить различные параметры с целью предсказания свойств и реакционной способности соединений. В частности, для реакции аэробного окисления углеводородов можно рассчитать такие параметры, как энтальпия и длина связей, внутренний потенциал вращения, диэлектрическую проницаемость, потенциалы ионизации радикалов [1-4].

В реакциях аэробного окисления углеводородов в последние годы активно исследуется применение *N*-гидроксифталимида (*N*-ГФИ) в виду высоких технологических показателей этого процесса в его присутствии. Помимо самого *N*-ГФИ изучаются и другие *N*-гидроксифталимидные катализаторы, потенциально обладающие схожей активностью в реакциях окисления углеводородов. Применимо к реакциям окисления алкилароматических углеводородов введение различных заместителей в бензольное кольцо *N*-ГФИ может привести к повышению эффективности окисления. Ряд исследователей предлагают использовать рассчитанные квантово-химическими методами параметры для предсказания эффективности *N*-гидроксифталимидных катализаторов. Среди них свободная энергия Гиббса и энтальпия образования реагентов, переходных состояний и продуктов [2, 3]. Было показано, что увеличение прочности связи С–Н в углеводороде снижает эффективность катализатора [2].

В данной работе предлагается использование квантово-химических расчетов энергий однократно занятых молекулярных орбиталей (ОЗМО) радикалов алкилароматического углеводорода и *N*-гидроксифталимидного соединения с целью предсказания их эффективности в реакции окисления. Такие расчеты были проведены в отношении реакции окисления циклопентилбензола. Ниже представлен механизм этого процесса (стадии превращений с участием *N*-гидроксифталимидных соединений):



Механизм окисления циклопентилбензола в присутствии *N*-гидроксифталимидных соединений

Квантово-химические расчеты проводились с помощью интерфейса MOPAC 2016. Оптимизация геометрии молекул проводилась квантово-химическим методом PM7 (полуэмпирический неограниченный метод Хартри-Фока). Энергии ОЗМО были определены для радикалов циклопентилбензола ( $E_{\text{ОЗМО}}(R^\bullet)$ ) и *N*-гидроксифталиимидных катализаторов ( $E_{\text{ОЗМО}}(r^\bullet)$ ) путем расчета потенциалов их ионизации. Из литературных данных известно, что *N*-гидроксифталиимидные соединения проявляют каталитическую активность в реакциях окисления, если значение  $\Delta E_{\text{ОЗМО}}$  лежит в пределах от 0 до 4 эВ.

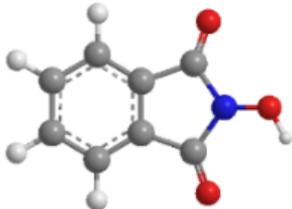
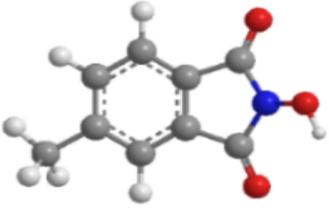
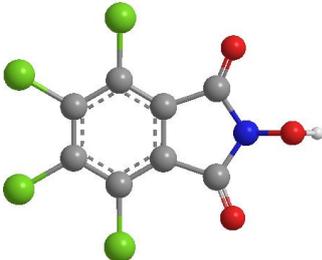
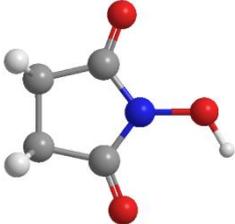
$$\Delta E_{\text{ОЗМО}} = E_{\text{ОЗМО}}(R^\bullet) - E_{\text{ОЗМО}}(r^\bullet)$$

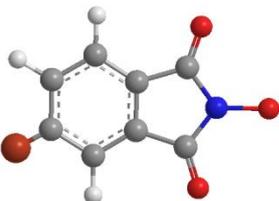
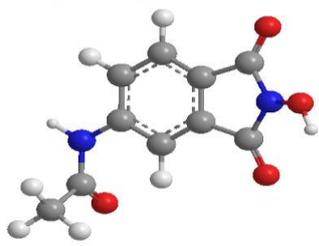
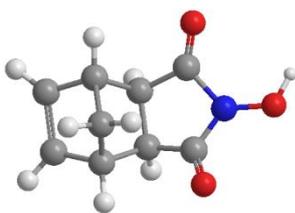
$$I = E_{\text{ОЗМО}}$$

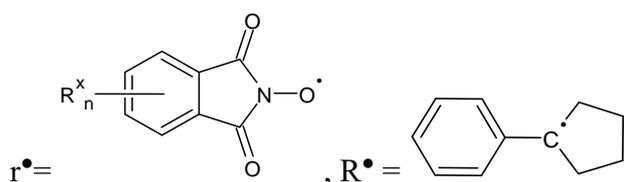
где  $\Delta E_{\text{ОЗМО}}$  – разница энергий ОЗМО радикала циклопентилбензола и радикала *N*-гидроксифталиимидного соединения,  $I$  – потенциал ионизации соответствующего радикала, эВ.

Результаты проведенных квантово-химических расчетов приведены в таблице, из которой видно, что рассчитанные для данных *N*-гидроксифталиимидных соединений  $\Delta E_{\text{ОЗМО}}$  принимают значения от 1,12 до 1,87 эВ.

Результаты квантово-химических расчетов потенциалов ионизации радикалов и значения  $\Delta E_{\text{ОЗМО}}$

Катализатор	$E_{\text{ОЗМО}}(r^\bullet)$ , эВ	$E_{\text{ОЗМО}}(R^\bullet)$ , эВ	$\Delta E_{\text{ОЗМО}}$ , эВ
<p><i>N</i>-ГФИ</p> 	-9,68	-7,97	1,71
<p>4-метил-<i>N</i>-ГФИ</p> 	-9,61		1,64
<p>3,4,5,6-тетрахлор-<i>N</i>-ГФИ</p> 	-9,09		1,12
<p><i>N</i>-гидроксисукцинимид</p> 	-9,78		1,81

<p>4-бром-<i>N</i>-гидроксифталимид</p> 	-9,84		1,87
<p>4-(ацетиламино)-<i>N</i>-гидроксифталимид</p> 	-9,77		1,80
<p>2-гидрокси-3а,4,7,7а-тетрагидро-1<i>H</i>-4,7-метаноизоиндо-1,3(2<i>H</i>)-дион</p> 	-9,67		1,70



По полученным экспериментальным данным выявлено, что чем меньше значение  $\Delta E_{\text{ОЗМО}}$ , тем более эффективен катализатор в реакции окисления алкилароматических углеводородов. Таким образом, квантово-химические расчеты энергий ОЗМО являются эффективным инструментом для прогнозирования каталитической активности *N*-гидроксифталимидных соединений в реакциях окисления алкилароматических углеводородов.

1. Y. Yang, J. Ma, J. Wu, W. Zhu, Y. Zhang. Experimental and theoretical study on *N*-hydroxyphthalimide and its derivatives // Chin. J. of Chem. Eng. 2021. 44(1).
2. Г.Н. Кошель, М.Е. Соловьев, Е.А. Курганова, Ю.Б. Румянцева, А.С. Фролов. Квантово-химический анализ термодинамики реакции окисления углеводородов в присутствии *N*-гидроксифталимида // Вестник КТУ. 2013. Т. 16, № 2. С. 302-304.
3. S. Matsui, T. Fujita. New cumene-oxidation systems O<sub>2</sub> activator effects and radical stabilizer effects // Catal. Today. 2001. 71. P. 145-152.
4. G. da Silva, J. W. Bozzelli Theoretical Study of the Oxidation Catalyst *N*-Hydroxyphthalimide (NHPI): Thermochemical Properties, Internal Rotor Potential, and Gas- and Liquid-Phase Bond Dissociation Energies // J. Phys. Chem. 2007. 11. P. 5760-5765.

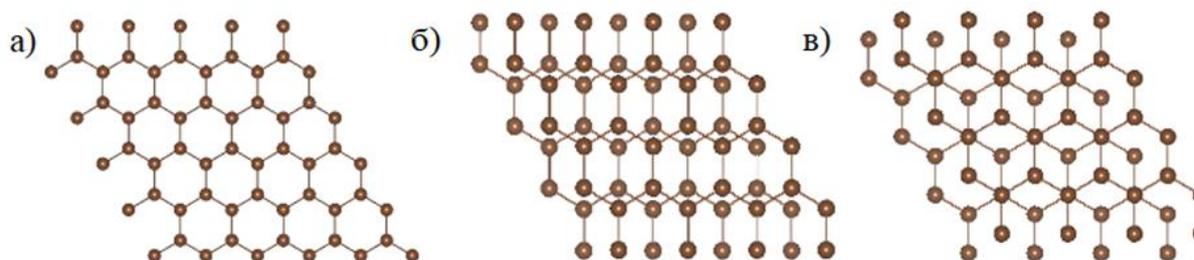
## ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ГРАФЕНОВЫХ НАНОСТРУКТУР: AB INITIO МОДЕЛИРОВАНИЕ

Каплун М.В., Бескачко В.П.

Южно-Уральский государственный университет (НИУ)

В настоящее время происходит смена технологических укладов, движущей силой которой является развитие нанотехнологий и квантовых технологий. В области нанoeлектроники этот переход в последнее десятилетие стал необходимостью, поскольку методы, обеспечивавшие ранее прогресс в создании новых поколений электронной техники, практически исчерпали свои возможности. На современном масштабе базовых элементов нанoeлектроники на первый план выдвигаются квантовые свойства базовых элементов электроники, и возникает проблема отыскания материалов, позволяющих эти свойства наилучшим образом реализовать в приложениях, связанных со сбором, обработкой и передачей информации. Одним из оптимальных решений данной проблемы является поиск наноматериалов с необходимыми электронными свойствами с помощью квантово-механических расчетов.

Таким образом, в данной работе проводилось численное моделирование электронных свойств двухслойного графена (bilayer graphene, BLG) трёх конфигураций: AA, A(B) и AB.



Атомная структура расчетной ячейки BLG: а) – AA, б) – A(B), в) – AB

Расчеты проводились с помощью теории функционала плотности (DFT), с использованием программного пакета SIESTA [1]. В результате исследования были получены электронная плотность состояний, зонная структура, ширина запрещенной зоны и вольт-амперные характеристики для каждой из структур BLG. Как показывают расчеты, структура Бернала или AB-BLG имеет нулевую запрещенную зону, A(B) порядка 0,23 эВ, а AA около 0,45 эВ, такие результаты говорят о посредственных электронных свойствах данных структур, так как, например, для каналов транзисторов необходима ширина запрещенной зоны порядка единиц эВ. Следовательно, чтобы улучшить данные результаты, вероятно, целесообразно создать некоторый дефект в данных структурах или определенные внешние условия для изменения свойств.

*Исследование выполнено за счет грантовой программы Виктора Христенко «Шаг в будущее».*

1. Soler J.M., Artacho E., Gale J.D. et al. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation // Journal of Physics: Condensed Matter, 2002, V. 14, N. 11, pp. 2745–2779.

## ЭЛЕКТРОННЫЕ ПАРЫ И ХИМИЧЕСКИЕ СВЯЗИ: ЧТО СКРЫВАЕТ ОБМЕННОЕ СИЛОВОЕ ПОЛЕ?

Карташов С.В., Файзуллин Р.Р.

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова  
ФИЦ Казанский научный центр РАН

В работе представлены результаты разработки новых дескрипторов химической структуры, основанных на векторном поле обменной силы, таких как обменная зарядовая плотность и скалярная проекция обменной силы на полную статическую силу [1, 2].

Отличительной чертой разрабатываемых дескрипторов является их прямая связь с фундаментальным свойством многоэлектронных систем – плотностью обменной дырки. Например, обменная зарядовая плотность может быть выражена через совокупность усреднённых характеристик обменной дырки: локального вклада, подвижности и кривизны, что, в свою очередь, позволяет интерпретировать зоны отрицательных значений этой функции как области конденсации пар электронов с противоположными спинами [3].

Анализ топологических элементов обменного силового поля и распределений производных полей позволяет соотнести их структурные особенности с химически важными концепциями, такими как неподеленная или связанная электронная пара, остовные и валентные электронные оболочки. При этом визуальный след и количественные значения дескрипторов тесно связаны химическим контекстом рассматриваемой системы – в частности, электронная пара, вовлечённая в водородную связь, будет выражена слабее по сравнению с неподеленной электронной парой у того же атома [4, 5].

Универсальность выявленных закономерностей позволяет распространить анализ на широкий класс приближённых моделей. Так, обменная зарядовая плотность в приближении локальной плотности сохраняет большинство своих структурных особенностей, что делает возможным её использование для анализа кристаллических структур по данным прецизионного рентгеноструктурного эксперимента [5].

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 25-23-00324).*

1. Kartashov S.V., Fayzullin R.R. Evaluating and interpreting the exchange correlation contributions to the total static and interelectron interaction force densities, with a force-field perspective on the exchange charge density // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2025. Vol. 27, Is. 16. P. 8521-8539.
2. Kartashov S.V., Fayzullin R.R. Chemical structure and its evolution in terms of the superimposed electrostatic, exchange, and total static force fields, and the role of the electronic forces in atomic charge redistribution // *Struct. Chem.* DOI: 10.1007/s11224-025-02527-1.
3. Kartashov S.V., Fayzullin R.R. Pseudoatomic charge constraints and force-field flux relations governing local charge redistribution in electron–nuclear systems. An electronic-force-based insight into interatomic binding in diborane // *Struct. Chem.* DOI: 10.1007/s11224-025-02613-4.
4. Saifina A.F., Kartashov S.V., Fayzullin R.R. Anatomy and formation of Br $\cdots$ O=C halogen and nonclassical hydrogen bonds and  $\pi\cdots\pi$  stacking: insights from the conservative electronic force fields in the molecular crystal and the supermolecule of 1-(5-bromopyridin-2-yl)ethan-1-one // *Struct. Chem.* DOI: 10.1007/s11224-025-02711-3.
5. Kartashov S.V., Fayzullin R.R. Functional roles of the electronic force fields in supramolecules and molecular crystals. Estimating the exchange-force component contributions from the inner-crystal electron density // *Struct. Chem.* DOI: 10.1007/s11224-025-02549-9.

## ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ КОМПЛЕКСА ФТАЛОЦИАНИНА Zn(II) И ЕГО ОКТАЗАМЕЩЕННЫХ АНАЛОГОВ

Князева А.А., Петрова У.А., Шагалов Е.В., Завалишин М.Н., Ерошин А.В.,  
Лебедев И.С., Жабанов Ю.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет

Тетрапиррольные макрогетероциклические соединения, включая порфирины, порфиразины и фталоцианины, представляют собой большой класс органических соединений, широко используемых в различных областях благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам. Комплексы фталоцианинов обладают высокой электрохимической активностью и фоточувствительностью, что позволяет использовать их в качестве полупроводников, катализаторов и сенсоров. Они также находят применение в разработке новых красителей, солнечных батарей и в фотодинамической терапии рака. Широкий спектр структурных модификаций и функционализации фталоцианинов открывает возможности для создания специализированных материалов с заданными свойствами. Фталоцианины также используются в производстве защитных покрытий с антимикробными и антикоррозионными свойствами.

Квантово-химические расчеты играют важную роль в современной химии. Предсказание структуры и свойств соединений с помощью теоретических расчетов открывает перспективы для целенаправленного проектирования макрогетероциклов, включая фталоцианины, с улучшенными оптическими, магнитными и электронными свойствами. Сочетание экспериментальных данных и теоретических моделей значительно повышает надежность интерпретации результатов и ускоряет разработку новых материалов. Однако наличие объемных периферийных заместителей значительно увеличивает стоимость теоретических расчетов. В рамках данного исследования рассматривается электронное строение комплекса окта(4-пропилфенокси)фталоцианина с Zn(II) (рисунок 1), а также его производных с использованием методов квантовой химии. Оптимизация геометрии с последующим расчетом частот гармонических колебаний была проведена с помощью программного пакета Gaussian09 методом DFT в приближении CAM-B3LYP в комбинации с базисным набором def2-TZVP для атомов C и H и базисом, дополненным диффузными функциями def2-TZVPD для O, N, Zn. Также для прогнозирования теоретических электронных спектров поглощения использовался метод TDDFT с учетом 30-ти возбужденных состояний. Модели молекул и формы орбиталей были визуализированы с помощью программы Chemcraft.

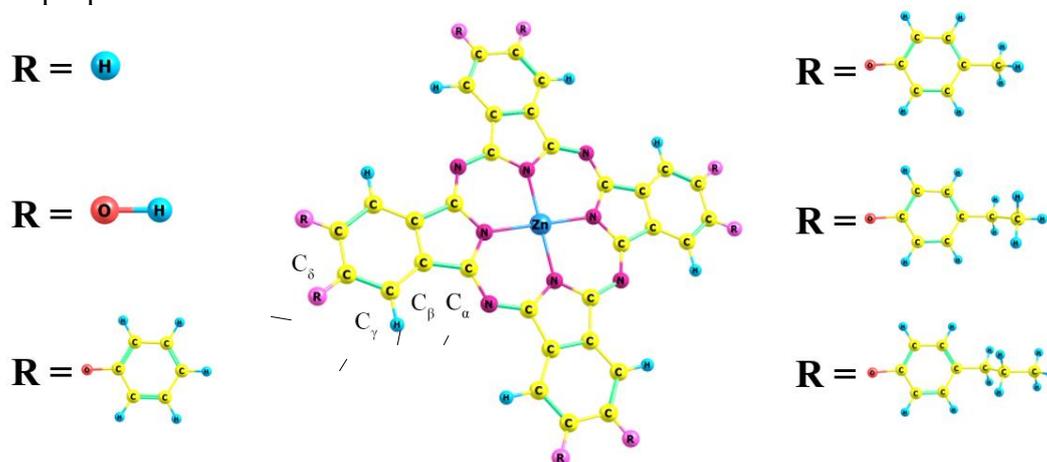


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса фталоцианина с Zn(II),  
а также его октазамещенных производных

Незамещенный **ZnPc** был приобретён у компании Merck. Производные **ZnPc(OPh)<sub>8</sub>** и **ZnPc(OPh(*n*-Pr))<sub>8</sub>** были синтезированы из соответствующих фталонитрилов путем плавления с мочевиной, тетрагидратом молибдата аммония и ацетатом цинка. Фталоцианины очищены методом колоночной хроматографии на силикагеле с использованием смеси хлорметана и этанола в качестве элюента. Структура и чистота синтезированных фталоцианинов была подтверждена с помощью ATR-FTIR, MALDI-TOF масс-спектрометрии и <sup>1</sup>НЯМР. Электронные спектры поглощения соединений в растворе диметилсульфоксид регистрировали в диапазоне длин волн 300-800 нм с помощью двухлучевого спектрофотометра Shimadzu UV-1800 при температуре 298,2 К. В качестве раствора сравнения использовали чистый ДМСО. Температуру ячейки поддерживали постоянной с помощью внешнего термостата.

Следует отметить, что электронные спектры поглощения всех изученных соединений (рисунок 2) характеризуются наличием двух интенсивных областей поглощения, что является типичным для данного класса макрогетероциклических соединений.

В результате анализа смоделированных электронных спектров поглощения, было установлено, что интенсивная Q-полоса в длинноволновой видимой области спектра для незамещенного по периферии фталоцианина с Zn(II) находится около 645 нм.

При этом следует отметить тот факт, что наблюдается отчетливая зависимость положения максимума Q-полосы от природы периферийного заместителя. В частности, последовательное введение периферийных заместителей в ряду **гидрокси** → **фенокси** → **метилфенокси** → **этилфенокси** → **пропилфенокси** приводит к закономерному батохромному сдвигу полосы поглощения приблизительно на 2 нм в каждом случае.

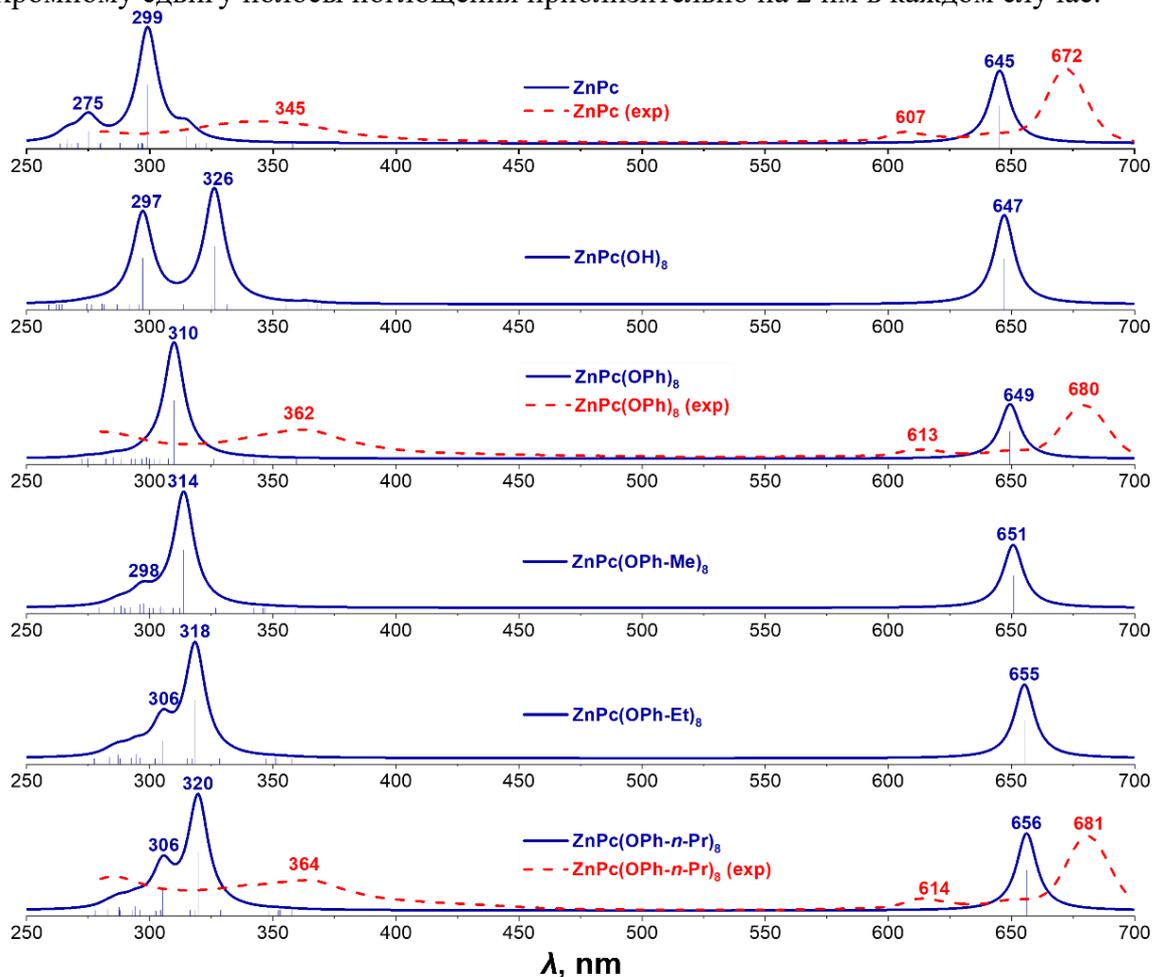


Рис. 2. Смоделированные теоретические и экспериментальные спектры поглощения для фталоцианина с Zn(II) и его замещенных аналогов

При переходе от незамещенного ZnPc ( $\lambda_{\max} = 645$  нм) к замещенным производным, например, введение гидроксильных групп (ZnPc(OH)<sub>8</sub>) приводит к смещению до 647 нм. Для серии фенокси-замещенных комплексов сдвиг увеличивается с ростом длины алкильного радикала: от 649 нм для ZnPc(OPh)<sub>8</sub> до 656 нм для ZnPc(OPh(*n*-Pr))<sub>8</sub>.

Наблюдаемый батохромный сдвиг в серии H→Me→Et→*n*-Pr связан с уменьшением электроноакцепторных свойств заместителей OPh(X). Это обусловлено увеличением положительного индуктивного эффекта алкильных радикалов по отношению к фенильному фрагменту, и, как следствие, увеличению положительного мезомерного эффекта заместителей OPh(X), заключающегося в переносе электронной плотности с неподеленных электронных пар атомов кислорода на  $\pi$ -орбитали изоиндольных фрагментов фталоцианинового остова. Уменьшение электроноакцепторных свойств заместителей OPh(X) приводит к повышению энергии граничных орбиталей и уменьшению энергетической щели ВЗМО–НСМО.

Важно подчеркнуть, что данные полосы поглощения обусловлены переходами с высшей занятой молекулярной орбитали на низшую свободную молекулярную орбиталь, причем граничные орбитали в данном случае локализованы преимущественно на фталоцианиновом остове, а не на периферийных заместителях (рисунок 3).

Дополнительно следует отметить, что в спектре ZnPc(OH)<sub>8</sub> наблюдается расщепление полосы Core на два пика при 297 и 326 нм. Это может указывать на значительное изменение распределения электронной плотности при введении электронодонорных OH-групп непосредственно к бензольным кольцам.

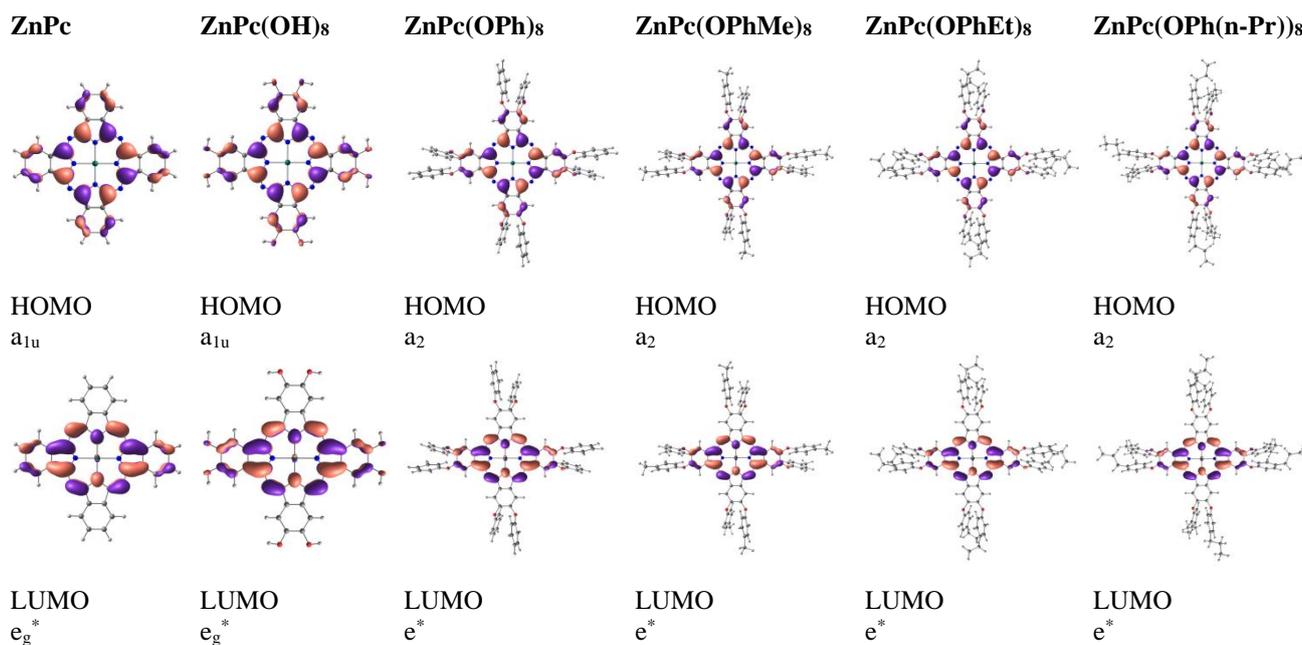


Рис. 3. Формы граничных молекулярных орбиталей для фталоцианина с Zn(II) и его замещенных аналогов

В заключение, наблюдаемое согласие между теоретическими и экспериментальными электронными спектрами поглощения находит свое подтверждение в сопоставимой величине расчетного и экспериментального батохромных сдвигов при введении пропилфенокси заместителя. А именно: экспериментальный сдвиг составляет 9 нм (672→681 нм), в то время как расчетный — 11 нм (645→656 нм). Таким образом, подобное соответствие в относительном изменении длины волны поглощения демонстрирует согласие теоретического спектра поглощения с экспериментальными данными.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 24-73-10107*

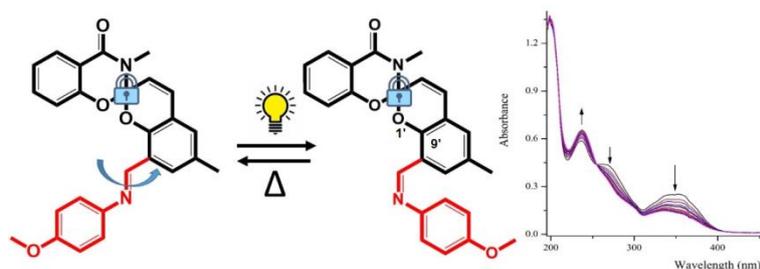
# ПОДАВЛЕНИЕ ФОТОХРОМИЗМА СПИРОПИРАНА ВСЛЕДСТВИЕ ПРОТЕКАНИЯ КОНКУРИРУЮЩЕГО ФОТОИНИЦИИРУЕМОГО ПРОЦЕССА

Козленко А.С., Пугачев А.Д., Макарова Н.И., Дмитриев В.С., Вознюк Е.С., Ожогин И.В.

Южный федеральный университет

Спиропираны являются хорошо известным классом органических фотохромных соединений, находящим применение в различных сферах: сенсорике, медицине, электронике и т.д. [1] Особый интерес вызывает тот факт, что молекулы спиропиранов могут быть достаточно легко функционализированы, что позволяет производить тонкую настройку свойств в рамках серии соединений на основе одного молекулярного остова. Ключевым фактором, определяющим применимость соединения, в таком случае следует считать именно способность к фотоиндуцируемому раскрытию спироцикла. Хотя таких примеров достаточно немного, некоторые структурные модификации могут приводить к исчезновению фотохромизма спиропиранов, потому глубокое понимание факторов, управляющих способностью к фотоиндуцируемому раскрытию цикла, представляется особенно важным.

В данной работе нами был рассмотрен спиропиран ряда бензоксазиона, модифицированный фрагментом замещенного анилина. В ходе экспериментальных исследований было установлено, что соединение не проявляет характерного для большинства спиропиранов поведения, однако наблюдается иной фотоинициируемый процесс (рис.).



Фотоинициируемые изменения, наблюдаемые в растворах исследуемого соединения и экспериментальный спектр поглощения спиропирана в ацетонитриле

Квантово-химическое моделирование проводилось в рамках теории функционала плотности (ТФП) и зависящей от времени ТФП с использованием функционала PBE0-D3 и базисного набора def2-TZVP в программном пакете Orca 6.0 с наложением модели SRSM. По результатам моделирования было установлено, что в ходе оптимизации в возбужденном состоянии наблюдается самопроизвольная *цис-транс*-изомеризация азометинового фрагмента, приводящая к подавлению донорного эффекта данного фрагмента, наблюдаемого в основном состоянии. В результате этого в процессе оптимизации в возбужденном состоянии наблюдается удлинение связи C(9')–O(1') с 1.351 и 1.358 Å для разных изомеров до 1.360 Å. Вместе с тем связь C<sub>спиро</sub>–O укорачивается на 0.03 Å, что указывает на отсутствие тенденции к ее разрыву.

Таким образом, в данном случае способность спиропирана к фотоинициируемому раскрытию спироцикла подавляется за счет протекания конкурирующего процесса *цис-транс* изомеризации азометинового фрагмента.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-23-01445, <https://rscf.ru/project/25-23-01445/>.

1. Kozlenko A.S., Ozhogin I.V., Pugachev A.D., Lukyanova M.B., El-Sewify I. M., Lukyanov B.S. A Modern Look at Spiropyran: From Single Molecules to Smart Materials // Top.Curr. Chem. 2023. T. 381. 8.

# ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПЕРИФЕРИЙНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ И БАЗИСНОГО НАБОРА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ОКСАДИАЗОЛОВ

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

Ивановский государственный университет

Соединения, содержащие гетероцикл 1,3,4-оксадиазола, давно в центре внимания исследователей, поскольку обладают полупроводниковыми и люминесцентными свойствами и имеют широкое применение в качестве излучающих или переносящих заряд слоев в таких устройствах, как органические светодиоды (OLED), органические полевые транзисторы (OFET), органические тонкопленочные транзисторы (OTFT) и фотоэлектрические элементы [1]. Спектры поглощения и испускания отражают квантовую структуру вещества через взаимодействие с электромагнитным излучением. Существенную помощь в интерпретации экспериментальных электронных спектров оказывает их теоретическое моделирование [2].

С использованием квантово-химического метода расчета (Gaussian09, DFT/ B3LYP /6-311G\*\*) выполнено определение геометрического строения 1,2,4,5-тетра(1,3,4-оксадиазол)бензола (ТОДБ), 1,2,4,5-тетра(5-фенил-(1,3,4-оксадиазол-2-ил))бензола (ТФОДБ), 1,2,4,5-тетра(5-(4'-метоксифенил-(1,3,4-оксадиазол-2-ил))-бензола (ТМОФОДБ) и 1,2,4,5-тетра(5-(4'-пропаноксифенил-(1,3,4-оксадиазол-2-ил))-бензола (ТПОФОДБ). Каждая из рассмотренных молекул имеет несколько конформеров. Для моделирования электронных спектров поглощения (ЭСП) были выбраны наиболее энергетически выгодные конформеры, представленные на рисунке 1.

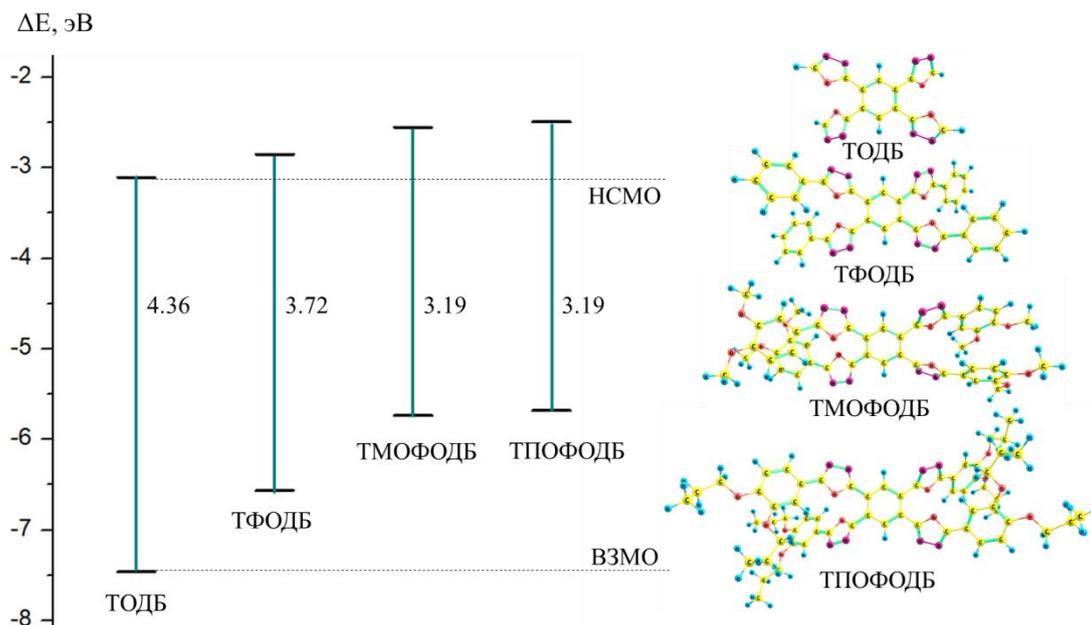


Рис. 1. Диаграмма граничных орбиталей для ряда производных оксадиазолов

Из диаграммы граничных молекулярных орбиталей (рис. 1) видно, что при расширении периферии и увеличении донорных способностей заместителей для оксадиазольных производных, наблюдается повышение энергий ВЗМО и НСМО и сокращение разницы  $\Delta E = E_{\text{ВЗМО}} - E_{\text{НСМО}}$  при переходе от ТОДБ  $\rightarrow$  ТФОДБ  $\rightarrow$  ТМОФОДБ. Отметим, что замена метильного радикала в ТМОФОДБ на пропильный (ТПОФОДБ) не меняет энергию граничных орбиталей.

Из рисунка 2 видно, что периферия оказывает значительное влияние на электронные спектры поглощения, что можно использовать для предсказания характера изменения ЭСП при дальнейшей модификации заместителей.

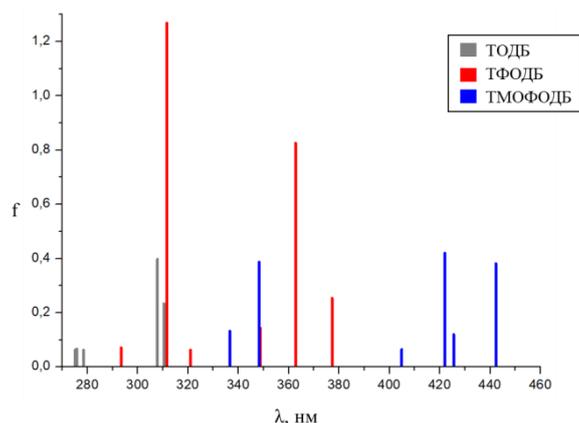


Рис. 2. Теоретические ЭСП молекул ТОДБ, ТФОДБ, ТМОФОДБ (TD-DFT/V3LYP/6-311G\*\*)

Для оценки влияния базисного набора на спектральные характеристики рассматриваемых производных оксадиазола были выполнены расчеты спектров поглощения методом TD-DFT/V3LYP с усложнением базисного набора: 6-31G, 6-311G и 6-311G\*\*. Расчет с функционалом V3LYP хорошо подходит для описания геометрии и энергии основного состояния [3]. Нами определены значения энергий поглощения ( $\Delta E$ ), длины волн переходов ( $\lambda$ ), силы осцилляторов ( $f$ ), а также ведущие молекулярные орбитали, между которыми осуществляется электронный переход. В качестве объекта изучения влияния базисного набора была выбрана структура ТФОДБ.

Результаты расчетов электронных спектров поглощения молекулы ТФОДБ

Поглощение				
Метод/Базис	$\lambda$ , нм	$f$	Отнесение	$\Delta E$ , эВ
V3LYP/6-31G	379	0.18	VЗМО→НСМО	3.27
	366	0.75	VЗМО – 1 →НСМО	3.39
	310	1.11	VЗМО→НСМО+1	4.00
V3LYP/6-311G	374	0.17	VЗМО→НСМО	3.31
	361	0.74	VЗМО – 1 →НСМО	3.43
	308	1.08	VЗМО→НСМО +1	4.03
V3LYP/6-311G**	377	0.19	VЗМО→НСМО	3.29
	363	0.76	VЗМО – 1 →НСМО	3.42
	312	1.21	VЗМО→НСМО +1	3.98

Из таблицы видно, что с увеличением базисного набора состав орбиталей и значения соответствующих длин волн не изменяются, а тенденции в силе осциллятора сохраняются. Таким образом, расширение базиса от 6-31G→6-311G→6-311G\*\* не оказывает влияния на полученные ЭСП для рассматриваемых производных оксадиазола, и в случае очень больших заместителей для сокращения времени расчета можно воспользоваться ограниченным базисом.

*Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ, грант № FZZM-2026-0004*

1. Юсифова Ю.Р., Фирстова А.А. 1,3,4-Оксадиазолы: стратегии синтеза и применение // От химии к технологии шаг за шагом. 2025. Т. 6, вып. 2. С. 8-33.
2. Nayak, S., Sinha, R. K., Lewis, P.M., Kulkarni, S.D., & Gaonkar, S.L. Synthesis, characterization, DFT and photophysical studies of new class of 1,3,4-oxadiazole-isobenzofuran hybrids // Journal of Luminescence. 2021. Т. vol. 238.
3. Koch W., Holthausen M. C. A chemist's guide to density functional theory. Second ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001. 306 p.

# СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ ГЕОМЕТРИИ МОЛЕКУЛ ТЕЛЛУРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Корсигов Д.А., Редькин Н.А.

Самарский национальный исследовательский университет  
им. академика С.П. Королева

Для оценки реакционных, каталитических и адсорбционных свойств молекул требуется проведение длительного эксперимента. Упростить эту задачу позволяет проведение моделирования, которое может включать в себя и квантово-химические расчеты различных параметров молекул. Для легких элементов квантово-химические расчеты позволяют получать достаточно надежные результаты расчетов, однако для тяжелых элементов расчеты во многом зависят от функционала. Именно поэтому для расчета таких атомов, как теллур, следует иметь набор данных, по которым можно оценить корректность использования того или иного квантово-химического метода.

Наиболее простым способом оценки корректности расчетов следует считать расчет геометрии молекулы, так как расчеты многих характеристик, таких как дипольные моменты, спектры и другие, зависят именно от параметров геометрии. К сожалению, не для всех классов теллуторганических соединений можно найти достоверные сведения о строении молекул. Поэтому в этой работе нами проводится оценка возможности использования различных методов расчета геометрии молекул теллуторганических соединений.

Целью данной работы было изучение возможностей расчета геометрии молекул теллуторганических соединений с использованием различных квантово-химических расчетов, реализованных в пакете программ ORCA 6.1.1.

В работы расчеты были проведены для диарилтеллуридов, диарилтеллуридов и диарилтеллуридов с использованием 49 функционалов, реализуемых в ORCA 6.1.1. На первом этапе исследований были проведены расчеты для диарилтеллурида, диметилтеллурида, ди(*орто*-хлорпропил)теллурида и ди(*пара*-хлорфенил)теллурида, для которых известны литературные данные [1], описывающие строение молекул. Было показано, что отклонение валентных углов C-Te-Hal от литературных данных составляет в зависимости от метода 0,5-3 градусов, а длин связей не более 0,2 Å.

На втором этапе были рассчитаны молекулы диарилтеллуридов, для которых, согласно VSEPR, реализуется угловое строение. Угол C-Te-C в зависимости от метода расчета составлял 97-99 градусов. Следует отметить, что для данного класса соединений также важно относительное расположение ароматических колец, которые по причине взаимного отталкивания должны быть повернуты на определенный угол друг относительно друга, что также наблюдалось по результатам расчетов.

На третьем этапе были рассчитаны молекулы диарилтеллуридов. Из теории VSEPR можно показать, что химические связи вокруг атома теллура должны быть направлены в вершины пирамиды (AX<sub>3</sub>E<sub>1</sub>). В использованных нами квантово-химических методах угол C-Te-O составлял 98-100 градусов, а C-Te-C 92-95 градусов. Известно, что связь Te=O сопряжена с ароматическими кольцами диарилтеллуридов, однако, на данном этапе расчетов сложно выявить влияние сопряжения на рассчитанную геометрию молекулы, что требует проведения дополнительных исследований и получения корреляций между геометрическими параметрами и, например, спектрами соответствующих молекул.

Полученные результаты позволяют показать, что ORCA 6.1.1 дает корректные расчеты для сложных теллуторганических соединений различных классов и позволяет оценивать свойства, необходимые для моделирования или объяснения результатов эксперимента.

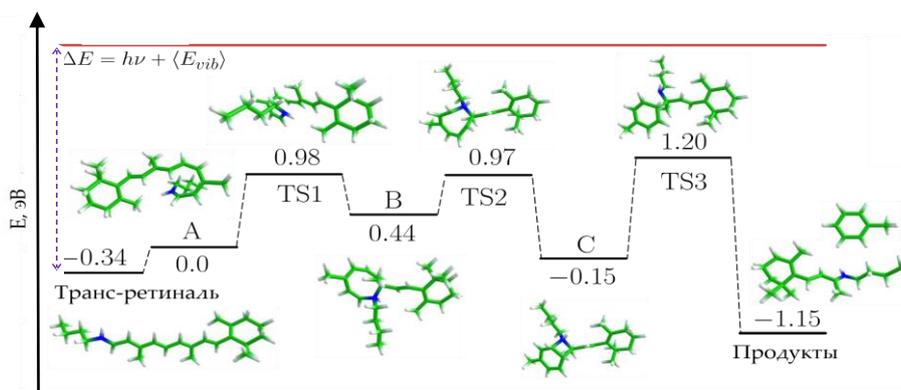
1. И.Д. Садеков, А.Я. Бушков, В.И. Минкин. Синтез и строение теллуранов // Успехи химии. 1979. Т. 48. Вып. 4. С. 635-674.

# КИНЕТИКА ФРАГМЕНТАЦИИ РЕТИНАЛЯ ПРИ МНОГОФОТОННОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

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

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

В основу светочувствительных органов множества живых организмов – от бактерий и архей до млекопитающих – входит белок родопсин. Помимо зрительных функций, он может выполнять роль ионного насоса, ионного канала, обеспечивать положительный и отрицательный фототаксис, а также поддерживать циркадные ритмы. Реагирующим на свет элементом родопсина является молекула хромофора – протонированное основание Шиффа ретиналя. При поглощении фотона в белковом окружении хромофор подвергается сверхбыстрой изомеризации в фемтосекундном диапазоне и, образуя серию интермедиатов, возвращается в исходное состояние. Белковое окружение создает возможность для отведения избыточной колебательной энергии ретиналя после фотовозбуждения и возвращения в «горячее» основное состояние через коническое пересечение. Однако изучение фотофизических свойств заряженных хромофоров проводится в газовой фазе, где открываются иные каналы реакции. В частности, ретиналь подвергается селективной фрагментации, приводящей к образованию укороченного протонированного основания Шиффа и толуола. В данной работе проведено моделирование кинетики фотоиндуцированной фрагментации ретиналя в зависимости от длины волны возбуждения и сравнение результатов с экспериментальными данными, полученными с помощью спектроскопии действия в видимом диапазоне.



Энергетическая диаграмма фотоиндуцированной фрагментации ретиналя

Квантово-химические расчеты проведены при помощи многореференсной теории возмущений второго порядка MRPT2/CASSCF(12,12)/cc-pVDZ. Расчет частот выполнен на уровне MP2/cc-pVDZ. При помощи алгоритма Байера-Свайнхарта и квазиравновесной теории для молекул микроканонического ансамбля рассчитаны константы скоростей отдельных элементарных стадий. На основе предложенного механизма фотоиндуцированной фрагментации (рис. 1) разработана кинетическая модель и найдены средние времена жизни ретиналя в зависимости от длины волны возбуждения. Объяснено отклонение экспериментальных времен жизни от аррениусовской зависимости путем добавления в исходную модель процесса последовательного поглощения двух фотонов. Показано, что уменьшение энергии фотонов приводит к увеличению вклада двухфотонного процесса.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 24-43-00041 с использованием вычислительного кластера RSC Tornado (программа развития МГУ имени М.В. Ломоносова)

# КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОНФОРМЕРОВ МОЛЕКУЛЫ НИКОТИНАМИДА В СРЕДЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Кустов С.О., Магдалинова Н.А.

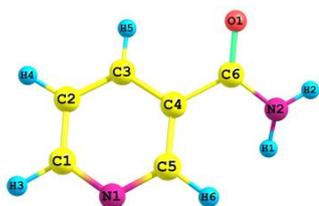
Ивановский государственный университет, г. Иваново

Никотинамид (NA), известный также как витамин В<sub>3</sub>(PP) или ниацин, играет важную роль в обмене веществ и широко используется в медицине. История исследования никотинамида началась ещё в XIX веке, когда были открыты первые витамины группы В. Однако подробное изучение структуры и свойств никотинамида стало возможным лишь в XX веке благодаря развитию методов спектроскопии и кристаллографии.

Биологические свойства никотинамида обусловлены его способностью к образованию кофакторов, участвующих в окислительно-восстановительных реакциях организма. Наиболее известными являются НАД<sup>+</sup> (никотинамидадениндинуклеотид) и НАДФ<sup>+</sup> (никотинамидадениндинуклеотид фосфат). Эти соединения участвуют в метаболизме углеводов, жиров и белков, обеспечивая клетки энергией [1]. Никотинамид играет важную роль в поддержании нормального функционирования нервной системы, кожи и пищеварительного тракта. Недостаток витамина В<sub>3</sub> может привести к серьёзным заболеваниям, таким как пеллагра, характеризующаяся дерматитом, деменцией и диареей [2]. Понимание механизмов взаимодействия никотинамида с клеточными структурами имеет большое значение для медицины и фармакологии.

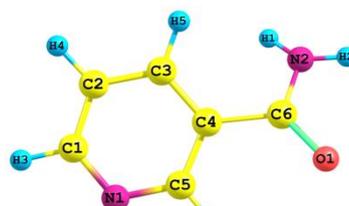
Никотинамид представляет интерес как объект исследования в реакциях ацильного переноса, т.к. его функционализация по амидной группе, в частности бензоилирование или ацетилирование, могут привести к изменению имеющейся биологической активности или возникновению новой. Поскольку ацилирование аминосоединений протекает в жидкой фазе, представляется важным изучение влияния растворителя на свойства никотинамида, особенно на его способность к образованию реакционноспособных в ацилировании сольватных комплексов посредством водородных связей. Для корректного моделирования таких комплексов квантово-химическими методами важно изучить конформационные свойства молекулы никотинамида, которые, как известно [3, 4], могут оказывать влияние на растворимость NA и его стабильность в различных средах.

В данной работе с помощью квантово-химических расчетов изучено влияние растворителя на геометрические, электронные и энергетические характеристики молекулы никотинамида методом DFT/B3LYP/сс-pVTZ/PCM с использованием пакета программ GAUSSIAN 03 [5], а также программы Chemcraft [6] для визуализации результатов расчетов. На основании проведенного конформационного анализа молекулы никотинамида было установлено и оптимизировано два энергетически устойчивых конформера (рис.), структуры которых согласуются с данными, имеющимися в Кембриджской базе кристаллических структур (Cambridge Structural Database) [7].



NA-1

$$\Delta E = 0 \text{ кДж/моль}$$



NA-2

$$\Delta E = 3.9 \text{ кДж/моль}$$

Оптимизированные структуры и значения относительной энергии конформеров никотинамида

Квантово-химические расчеты конформеров NA-1 и NA-2 выполнены в рамках континуальной модели (PCM) в среде следующих растворителей: вода ( $\epsilon=78.36$ ), этанол ( $\epsilon=24.85$ ), 2-пропанол ( $\epsilon=19.26$ ), 1,4-диоксан ( $\epsilon=2.21$ ), ацетонитрил ( $\epsilon=35.69$ ) и N,N-диметилацетамид ( $\epsilon=37.78$ ). Выбор растворителей связан с дальнейшим экспериментальным исследованием реакций ацетилирования и бензоилирования никотинамида в указанных и смешанных средах. Результаты квантово-химических расчетов континуальных моделей с участием конформеров NA-1 и NA-2 представлены в табл. 1 и 2 соответственно.

Таблица 1

Некоторые энергетические, электронные и геометрические характеристики конформера NA-1 в среде растворителей

Характеристики	Газовая фаза	Вода	Этанол	2-Пропанол	1,4-Диоксан	Ацетонитрил	N,N-диметил-ацетамид
$\mu, D$	1.85	2.65	2.64	2.59	2.17	2.62	2.63
$E_{ВЗМО}, эВ$	-7.195	-7.325	-7.317	-7.314	-7.239	-7.321	-7.321
$E_{НСМО}, эВ$	-1.629	-1.610	-1.609	-1.608	-1.610	-1.610	-1.610
$q(N^2)$	-0.791	-0.770	-0.771	-0.772	-0.783	-0.771	-0.771
$q(H^1)$	0.382	0.401	0.401	0.400	0.390	0.401	0.401
$q(H^2)$	0.395	0.406	0.406	0.406	0.400	0.406	0.406
$q(C^6)$	0.650	0.654	0.654	0.654	0.652	0.654	0.654
$q(O^1)$	-0.602	-0.663	-0.660	-0.659	-0.627	-0.661	-0.661
$q(N^1)$	-0.421	-0.450	-0.449	-0.448	-0.433	-0.450	-0.450
$r(N^2-H^1(H^2)), \text{ \AA}$	1.004(6)	1.004(6)	1.004(6)	1.004(6)	1.004(6)	1.004(6)	1.004(6)
$r(C^6-N^2), \text{ \AA}$	1.366	1.352	1.352	1.352	1.360	1.352	1.352
$\angle H^1N^2C^6, ^\circ$	121.6	122.5	122.4	122.4	122.0	122.5	122.5
$\angle H^2N^2C^6, ^\circ$	116.5	118.3	118.2	118.2	117.3	118.2	118.2
$\angle H^1N^2H^2, ^\circ$	117.7	117.7	117.7	117.7	117.8	117.7	117.7
$\angle O^1C^6C^4C^3, ^\circ$	16.8	21.3	21.2	21.2	19.1	21.3	21.3
$\angle N^2C^6C^4C^5, ^\circ$	17.4	22.6	22.5	22.4	20.0	22.5	22.5
$\angle H^1N^2C^6C^4, ^\circ$	17.7	12.0	12.3	12.4	15.5	12.2	12.1
$\angle H^1H^2C^6N^2, ^\circ$	12.4	7.7	7.9	8.0	10.5	7.8	7.8

Анализируя полученные данные (рис., табл. 1, 2), можно отметить, что в присутствии среды растворителя оба конформера подвергаются дополнительной поляризации, даже в малополярном 1,4-диоксане. При этом более устойчивый и менее полярный конформер NA-1 в 2.7 раза меньше поляризуется по сравнению с NA-2. В среде растворителя наблюдается уменьшение длины связи  $C^6-N^2$ , однако значения длин связей  $N^2-H^1$  и  $N^2-H^2$  остаются постоянными. Следует отметить, что связь  $N^2-H^1$  с атомом водорода, повернутой к гетероциклу, немного короче (1.004 Å) по сравнению со связью  $N^2-H^2$  (1.006 и 1.007 Å), в которой атом водорода направлен в противоположную сторону от гетероцикла, тем самым, определяя большую способность последней для разрыва в ходе реакции. Небольшое изменение некоторых валентных ( $\angle H^1N^2C^6$ ,  $\angle H^2N^2C^6$ ) и торсионных ( $\angle O^1C^6C^4C^3$ ,  $\angle N^2C^6C^4C^5$ ) углов указывает на больший выход атомов азота и кислорода амидной группы из плоскости гетероцикла, а, следовательно и атома  $H^2$ , непосредственно участвующего в реакциях ацетилирования и бензоилирования. При этом уменьшаются значения торсионного угла  $\angle H^1N^2C^6C^4$  для конформера NA-1 на 2.2° в 1,4-диоксане и на 5° в полярных растворителях, а для NA-2 на 3.4° в 1,4-диоксане и на 8.7–9.3° в полярных растворителях, приводя атом  $H^1$  в плоскость пиридинового цикла. Наблюдается уменьшение пирамидальности аминогруппы особенно в полярных растворителях, что подтверждается значениями торсионного угла  $\angle H^1H^2C^6N^2$ .

Некоторые энергетические, электронные и геометрические характеристики конформера NA-2 в среде растворителей

Характеристики	Газовая фаза	Вода	Этанол	2-Пропанол	1,4-Диоксан	Ацетонитрил	N,N-диметил-ацетамид
$\mu, D$	4.97	7.05	6.93	6.87	5.77	6.98	6.99
$E_{ВЗМО}, эВ$	-7.134	-7.294	-7.284	-7.280	-7.187	-7.289	-7.289
$E_{НСМО}, эВ$	-1.665	-1.633	-1.631	-1.630	-1.637	-1.632	-1.632
$q(N^2)$	-0.796	-0.771	-0.772	-0.773	-0.787	-0.771	-0.771
$q(H^1)$	0.380	0.401	0.400	0.400	0.389	0.401	0.401
$q(H^2)$	0.394	0.406	0.406	0.406	0.400	0.406	0.406
$q(C^6)$	0.651	0.654	0.654	0.654	0.654	0.654	0.654
$q(O^1)$	-0.595	-0.663	-0.659	-0.658	-0.662	-0.661	-0.661
$q(N^1)$	-0.416	-0.452	-0.450	-0.449	-0.431	-0.451	-0.451
$r(N^2-H^1(H^2)), \text{Å}$	1.004(7)	1.004(7)	1.004(7)	1.004(7)	1.004(7)	1.004(7)	1.004(7)
$r(C^6-N^2), \text{Å}$	1.369	1.352	1.352	1.353	1.365	1.352	1.352
$\angle H^1N^2C^6, ^\circ$	120.9	122.5	122.4	122.4	121.6	122.4	122.4
$\angle H^2N^2C^6, ^\circ$	116.0	118.3	118.2	118.1	117.0	118.2	118.2
$\angle H^1N^2H^2, ^\circ$	117.2	117.7	117.7	117.7	117.4	117.7	117.7
$\angle O^1C^6C^4C^3, ^\circ$	157.5	156.8	156.5	153.4	156.4	156.6	156.6
$\angle N^2C^6C^4C^5, ^\circ$	160.0	158.6	158.4	158.4	158.7	158.5	158.5
$\angle H^1NCC, ^\circ$	21.2	11.9	12.5	12.7	17.8	12.2	12.2
$\angle H^1H^2CN, ^\circ$	14.8	7.9	8.3	8.4	12.4	8.1	8.1

В среде растворителя происходит перераспределение электронной плотности, что отражается на значениях зарядов на атомах конформеров NA. В амидной группе заряды на атоме азота становятся менее отрицательными, а атомы водорода более положительными. В 1,4-диоксане разница значений зарядов на атомах связи N–H<sup>2</sup> больше, чем в других растворителях, что указывает на ее большую полярность и, соответственно, более высокую реакционную способность в указанных реакциях. Существенно более отрицательные значения в полярных растворителях приобретают атом кислорода и атом азота в ароматическом кольце, способные к образованию межмолекулярных водородных связей, а, следовательно, к более сильному связыванию с другими молекулами никотинамида и с молекулами растворителя в растворах.

Значения энергий граничных орбиталей ( $E_{ВЗМО}$  и  $E_{НСМО}$ ) конформеров в среде растворителя изменяются по-разному:  $E_{ВЗМО}$  становится более отрицательной, а  $E_{НСМО}$  – менее отрицательной, чем у конформеров в газовой фазе. При этом в более полярных растворителях значение  $E_{ВЗМО}$  более отрицательное, а ее изменение согласуется с изменением диэлектрической проницаемости.

В таблице 3 показаны значения энергии сольватации конформеров никотинамида в среде растворителей, вычисленные по формуле:  $E_{полн} = E_M + E_C$ , где  $E_{полн}$  – это сумма двух отдельных вкладов,  $E_M$  – энергия изолированной молекулы, т.е. в газовой фазе;  $E_C$  – энергия сольватации [8]. Значения  $E_C$  указывают на более сильную сольватацию конформера NA-2 по сравнению с NA-1, особенно в полярных растворителях, разница составляет около 3 кДж/моль. В случае 1,4-диоксана энергия сольватации невысокая, а разница в значениях  $E_C$  между конформерами NA-1 и NA-2 – 1 кДж/моль.

Значения энергии сольватации для конформеров никотинамида в среде растворителей

Растворитель	E <sub>c</sub> , кДж/моль	
	NA-1	NA-2
Вода	32.23	35.65
Этанол	30.74	33.91
2-Пропанол	30.12	33.20
1,4-Диоксан	13.71	14.76
Ацетонитрил	31.39	34.67
N,N-диметилацетамид	31.48	34.77

Таким образом, проведенное исследование влияния растворителей на конформационные свойства молекулы никотинамида показало, что в среде 1,4-диоксана оптимизированные конформеры характеризуются наименьшей полярностью, оптимальным распределением зарядов и небольшими деформациями длин связей, валентных и торсионных углов, а также невысокой энергией сольватации по сравнению с более полярными растворителями. Дальнейшее изучение кинетики реакций ацетилирования и бензоилирования с учетом данных квантово-химических расчетов позволит лучше понять механизмы протекающих процессов, а также реакционную способность никотинамида в этих реакциях.

1. Haas R.H., Nasirian F., Kushnareva Y.E., Verhovsky D., Jonassen J., Lopez-Garcia E., Tran Q.T., Burant C.F., Yang J., Beal M.F. Nicotinamide adenine dinucleotide (NAD<sup>+</sup>) metabolism in mitochondria: implications for aging and neurodegeneration // *Neurobiology of Disease*. 2014. Vol. 70. P. 25–36.
2. Zhang Y., Gan Z., Wu X., Wang Y., Ma H., He W. Role of NAD<sup>+</sup> Metabolism in Stem Cell Aging // *Trends in Molecular Medicine*. 2016. Vol. 22. No. 10. P. 876–888.
3. Tryggvason G., Elmberger G.P., Nilsson E.K., Granath A., Larsson M., Östenson C.-G., Hammarström P. Structure and function of niacin receptors // *Pharmacological Reviews*. 2015. Vol. 67. No. 2. P. 338–365.
4. Woolfson D.N., Whittaker M.M. Peptide folding and design: From helices to sheets // *Current Opinion in Structural Biology*. 2006. Vol. 16. No. 1. P. 50–58.
5. 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., Bakken V., 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., Pittsburg PA, 2003.
6. Zhurko G.A., Zhurko D.A. Freeware version of Chemcraft for Windows. <http://www.chemcraftprog.com/index.html>
7. Cambridge Structural Database (CSD), Version 5.43, accessed November 2023, Cambridge Crys-tallographic Data Centre, UK.
8. Антипин И.С., Мушкин В.Б., Коновалова И.И. Квантово-химическая модель описания сольватационного эффекта в реакциях переноса протона. Предсказание кислотности органических соединений в газовой фазе // *Журнал органической химии*. 1997. Т. 33. Вып. 7. С. 1015–1020.

# СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ $\text{PyO-BX}_3$ ( $\text{X} = \text{-H, -F, -Cl, -Br}$ )

Белова Н.В., Лебедев И.С.

Ивановский государственный химико-технологический университет

Гетероциклические *N*-оксиды и, в частности, *N*-оксиды пиридина представляют несомненный интерес как комплексообразующие агенты для исследований в различных областях науки и техники, что обусловлено выраженной биологической активностью данных соединений, высокой реакционной способностью и широкими возможностями к модификации, заметными каталитическими свойствами, а также способностью к формированию функциональных координационных соединений и супрамолекулярных систем.

Точное определение молекулярной структуры *N*-оксидов пиридина и их комплексов в свободном состоянии может способствовать развитию химии гетероциклических *N*-оксидов, позволяя установить четкую связь между структурой и свойствами.

Ранее с помощью синхронного электронографического/масс-спектрометрического эксперимента нами были впервые установлены экспериментальные молекулярные параметры аддукта незамещенного *N*-оксида пиридина и фторида бора (III) ( $\text{PyO-BF}_3$ ) со связью O-B [1, 2]. Кроме того, было убедительно показано, что доминирующей молекулярной формой в насыщенном паре ( $T = 448 \text{ K}$ ) является именно аддукт состава  $\text{PyO-BF}_3$ , а парообразование происходит без существенной термической диссоциации на исходные компоненты ( $\chi(\text{PyO-BF}_3) = 95(5) \%$ ).

В рамках продолжения обозначенных исследований в качестве модельных систем настоящей работе были выбраны молекулярные комплексы (аддукты) *N*-оксида пиридина ( $\text{PyO}$ ) с гидридом и тригалогенидами бора(III), выступающими в качестве сильных кислот Льюиса ( $\text{PyO-BX}_3$ ,  $\text{X} = \text{-H, -F, -Cl, -Br}$ , рис. 1). Анализ изменения структурных параметров молекулярных комплексов  $\text{PyO-BX}_3$  в зависимости от природы электрофильного центра ( $\text{BX}_3$ ) является принципиальным вопросом, ответ на который позволит расширить информацию о природе и энергетике связывания в подобных системах.

Целью настоящей работы является определение строения и анализ влияния природы кислоты Льюиса на молекулярные параметры и физико-химические свойства комплексов  $\text{PyO-BX}_3$  на основании данных квантово-химических расчетов (DFT/M06-2X/aug-cc-pVTZ.), выполненных с помощью программного пакета GAUSSIAN 09.

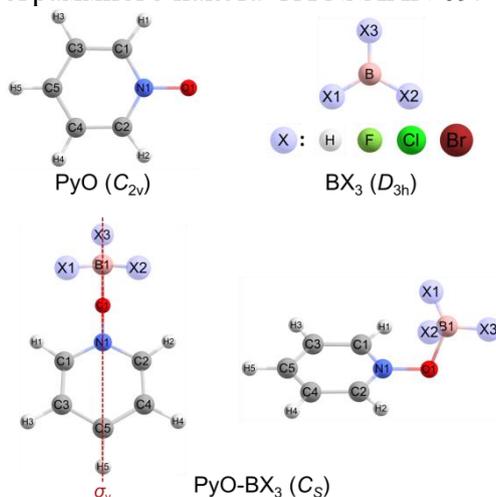


Рис. 1. Геометрическое строение молекул  $\text{PyO}$ ,  $\text{BX}_3$  ( $\text{X} = \text{-H, -F, -Cl, -Br}$ ) и  $\text{PyO-BX}_3$  с обозначением точечной группы симметрии и нумерацией атомов

Взаимодействие между  $\text{PyO}$  и  $\text{BX}_3$  приводит к изменению молекулярных параметров комплексов  $\text{PyO-BX}_3$  по сравнению с исходными молекулами. Равновесному состоянию соответствует структура с тетраэдрической направленностью связи  $\text{O1-B1}$  ( $C_s$ ). Координация электрофильного центра молекулы с  $\text{BX}_3$  приводит к изменению плоского тригонального строения  $\text{BF}_3$  ( $D_{3h}$ ) на близкое к тригонально-пирамидальному строению в комплексе.

В таблице 1 представлены равновесные геометрические параметры для свободного  $\text{PyO}$  и комплексов  $\text{PyO-BX}_3$ .

Таблица 1

Равновесные геометрические параметры  $\text{PyO}$  и комплексов  $\text{PyO-BX}_3^a$ .

	$\text{PyO}$	$\text{PyO-BH}_3$	$\text{PyO-BF}_3$	$\text{PyO-BCl}_3$	$\text{PyO-BBr}_3$
$r_e(\text{C1-N1})/$ $r_e(\text{C2-N1})$	1.359	1.339	1.339	1.339	1.339
$r_e(\text{C1-C3})/$ $r_e(\text{C2-C4})$	1.376	1.378	1.378	1.378	1.378
$r_e(\text{C3-C5})/$ $r_e(\text{C4-C5})$	1.386	1.386	1.386	1.386	1.386
$r_e(\text{N1-O1})$	1.270	1.329	1.337	1.348	1.351
$r_e(\text{Ci-Hi})_{\text{cp}}^b$	1.079	1.079	1.078	1.080	1.079
$r_e(\text{B1-X1})/$ $r_e(\text{B1-X2})$	-	1.219	1.384	1.861	2.035
$r_e(\text{B1-X3})$	-	1.200	1.354	1.814	1.982
$r_e(\text{B1-O1})$	-	1.596	1.569	1.515	1.500
$\angle_e\text{C1-N1-C2}$	118.8	122.3	122.7	123.2	123.3
$\angle_e\text{N1-C1-C3}/$ $\angle_e\text{N1-C2-C4}$	121.3	119.8	119.5	119.3	119.2
$\angle_e\text{N1-O1-B1}$	-	108.6	109.4	114.8	116.2
$\angle_e\text{O1-B1-X1}/$ $\angle_e\text{O1-B1-X2}$	-	105.5	105.8	109.0	110.0
$\angle_e\text{O1-B1-X3}$	-	104.3	104.7	104.0	103.7
$\varphi_e(\text{X1-X2-X3-B1})$	-	28.8	29.5	30.6	33.6

<sup>a</sup>теоретический уровень M06-2X/aug-cc-pVTZ, расстояния в Å, углы в градусах (нумерация атомов представлена на рис. 1);

<sup>b</sup>среднее значение длины связи C-H.

На основании полученных данных (табл. 1) можно отметить некоторые закономерности в изменении структурных параметров при образовании комплексов  $\text{PyO-BX}_3$ . По сравнению со свободным  $N$ -оксидом пиридина, для комплексов наблюдается заметное увеличение длины связи  $\text{N1-O1}$  и уменьшение длин связей  $r_e(\text{C1-N1})/r_e(\text{C2-N1})$ . С другой стороны, в ряду  $\text{PyO-BH}_3 \rightarrow \text{PyO-BF}_3 \rightarrow \text{PyO-BCl}_3 \rightarrow \text{PyO-BBr}_3$  также наблюдается последовательное увеличение длины связи  $\text{N1-O1}$ , в то время как другие параметры фрагмента  $\text{PyO}$  подвержены незначительным изменениям. Кроме того, в серии  $\text{PyO-BH}_3 \rightarrow \text{PyO-BF}_3 \rightarrow \text{PyO-BCl}_3 \rightarrow \text{PyO-BBr}_3$  происходит уменьшение длины связи  $\text{O1-B1}$  и большее искажение плоско-тригонального строения фрагмента  $-\text{BX}_3$  в комплексе по сравнению со свободными молекулами, что сопровождается увеличением величины угла выхода из плоскости атома бора  $\varphi_e(\text{X1-X2-X3-B1})$ .

Уменьшение длины связи  $\text{O1-B1}$  и большее искажение фрагмента  $-\text{BX}_3$  свидетельствует об увеличении прочности связывания в ряду  $\text{PyO-BH}_3 \rightarrow \text{PyO-BF}_3 \rightarrow \text{PyO-BCl}_3 \rightarrow \text{PyO-BBr}_3$ ,

что также подтверждается рассчитанными энергетическими и термодинамическими характеристиками процессов комплексообразования (табл. 2).

Таблица 2

Энергетические и термодинамические характеристики образования комплексов  $\text{PuO-VX}_3$   
(ккал/моль).

	$E_{\text{compl}}^a$	$E_{\text{binding}}^b$	$E_{\text{def}}^c$	$\Delta_{\text{compl}}H^\circ_{298}^d$	$T \cdot \Delta_{\text{compl}}S^\circ_{298}^d$	$\Delta_{\text{compl}}G^\circ_{298}^d$
$\text{PuO-BH}_3$	-24.1	-43.5	19.4	-25.2	11.0	-14.2
$\text{PuO-BF}_3$	-26.7	-58.9	32.2	-26.9	12.1	-14.8
$\text{PuO-BCl}_3$	-30.5	-65.8	35.3	-30.6	12.4	-18.2
$\text{PuO-BBr}_3$	-33.3	-67.8	34.5	-33.2	12.5	-20.7

<sup>a</sup>Энергия комплексообразования  $E_{\text{compl}} = (E_{\text{tot}}(\text{PuO-VX}_3) + E_{\text{ZPE}}) - (E_{\text{tot}}(\text{PuO}) + E_{\text{ZPE}}) - (E_{\text{tot}}(\text{BX}_3) + E_{\text{ZPE}})$ , где  $E_{\text{tot}}$  – полная электронная энергия участников процесса,  $E_{\text{ZPE}}$  – поправки на энергию нулевых колебаний;

<sup>b</sup>Энергия связывания  $E_{\text{binding}} = E_{\text{tot}}(\text{PuO-VX}_3) - E'(\text{PuO}) - E'(\text{BX}_3) + E_{\text{BSSE}}$ , где  $E'$  – полная электронная энергия молекулярных фрагментов с сохранением их структуры в комплексе,  $E_{\text{BSSE}}$  – противovesная поправка для устранения ошибки суперпозиции базисного набора;

<sup>c</sup>Энергия структурной деформации  $\text{PuO}$  и  $\text{BX}_3$  при образовании комплексов  $E_{\text{def}} = E_{\text{compl}} - E_{\text{binding}} = E_{\text{def}}(\text{PuO}) + E_{\text{def}}(\text{BX}_3)$ ;

<sup>d</sup>Термодинамические параметры рассчитывались исходя из следствия из закона Гесса, термические поправки к полной электронной энергии определялись в гармоническом приближении.

Согласно полученным в таблице 2 данным в ряду  $\text{PuO-BH}_3 \rightarrow \text{PuO-BF}_3 \rightarrow \text{PuO-BCl}_3 \rightarrow \text{PuO-BBr}_3$  наблюдается увеличение энергии комплексообразования ( $E_{\text{compl}}$ ) и энергии связывания ( $E_{\text{binding}} = -E_{\text{bond}}(\text{O1-B1})$ ). При этом для комплексов  $N$ -оксидов с тригалогенидами бора(III) наблюдается большее значение энергии структурной деформации ( $E_{\text{def}}$ ), по сравнению с комплексом  $N$ -оксида пиридина с гидридом бора(III).

Термодинамические параметры комплексообразования имеют схожие тенденции. При незначительном изменении энтропийного фактора ( $T \cdot \Delta_{\text{compl}}S^\circ_{298}$ ) основной вклад в свободную энергию Гиббса комплексообразования ( $\Delta_{\text{compl}}G^\circ_{298}$ ) вносит энтальпийный фактор ( $\Delta_{\text{compl}}H^\circ_{298}$ ), который, очевидно, связан с различием в энергетических параметрах связывания в серии комплексов  $\text{PuO-VX}_3$ .

При этом в терминах анализа NBO связь O1-B1 для всех комплексов  $\text{PuO-VX}_3$  описывается как сильно поляризованная ковалентная  $\sigma$ -связь ( $\sigma(\text{O1-B1})$ ), в образовании которой принимает участие гибридная орбиталь атома кислорода ( $h(\text{O1})$ ) и гибридная орбиталь атома бора ( $h(\text{B1})$ ):

$$\sigma(\text{O1-B1}) = C1 \cdot h(\text{O1}) + C2 \cdot h(\text{B1}),$$

где  $C1$  и  $C2$  – поляризационные коэффициенты при гибридных орбиталях, причем  $C1 \gg C2$ , что указывает на значительное смещение электронной плотности в сторону атома кислорода.

Кром того, важной особенностью электронного строения комплексов  $\text{PuO-VX}_3$  является наличие двух неподеленных электронных пар у атома кислорода группы N1-O1 ( $LP1(\text{O1}), LP2(\text{O1})$ ). Результаты анализа NBO показывают, что  $LP1(\text{O1})$  и  $LP2(\text{O1})$  участвуют в дополнительных донорно-акцепторных ( $D \rightarrow A^*$ ) взаимодействиях с сигма-разрыхляющими орбиталями связей B-Xi ( $\sigma^*(\text{B1-Xi})$ ), что приводит к энергетической стабилизации структуры комплексов (рис. 2, а). Кроме того, перенос электронной плотности с  $LP1(\text{O1})$  на  $\sigma^*(\text{B1-X3})$  вносит меньший вклад в энергию стабилизации структуры аддуктов  $\text{PuO-VX}_3$  по сравнению с переносом электронной плотности с  $LP2(\text{O1})$  на  $\sigma^*(\text{B1-X1})$  и  $\sigma^*(\text{B1-X2})$ , который оказывается доминирующим для каждого из комплексов. При этом при переходе от  $\text{PuO-BH}_3$  к  $\text{PuO-BBr}_3$  наблюдается увеличение суммарной энергии возмущения второго порядка ( $E^{(2)}$ ) для рассмотренных  $D \rightarrow A^*$  взаимодействий (рис. 2, б) что, вероятно, может быть связано с более благоприятной направленностью  $LP1(\text{O1})$  и  $LP2(\text{O1})$  относительно  $\sigma^*(\text{B1-Xi})$ , обусловленной большим искажением фрагмента  $-\text{BX}_3$  при образовании комплексов в серии  $\text{PuO-BH}_3 \rightarrow \text{PuO-BF}_3 \rightarrow \text{PuO-BCl}_3 \rightarrow \text{PuO-BBr}_3$  (табл. 1).

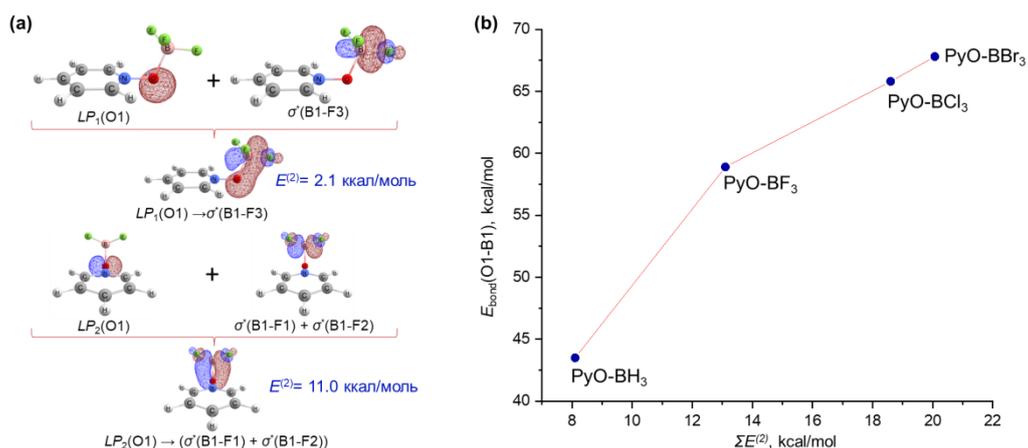


Рис. 2. Дополнительные донорно-акцепторные взаимодействия с участием неподеленных пар атома кислорода комплексов  $\text{PyO-BX}_3$  (на примере комплекса  $\text{PyO-BF}_3$ ) (а), и зависимость между энергией связи O1-B1 и суммарной величиной энергии возмущения второго порядка ( $E^{(2)}$ ) для рассмотренных донорно-акцепторных взаимодействий (б)

Установленные структурные особенности и энергетические факторы также должны оказывать влияние на термическую устойчивость комплексов. Рассчитанные температурные зависимости мольных долей  $\text{PyO-BX}_3$ ,  $\text{PyO}$  и  $\text{BX}_3$  показывают, что в серии  $\text{PyO-BH}_3 \rightarrow \text{PyO-BF}_3 \rightarrow \text{PyO-BCl}_3 \rightarrow \text{PyO-BBr}_3$  наблюдается последовательное увеличение мольной доли комплекса в соответствующих равновесных трехкомпонентных системах. Таким образом комплекс  $\text{PyO-BBr}_3$  должен обладать наибольшей термической стабильностью среди всех рассмотренных комплексов.

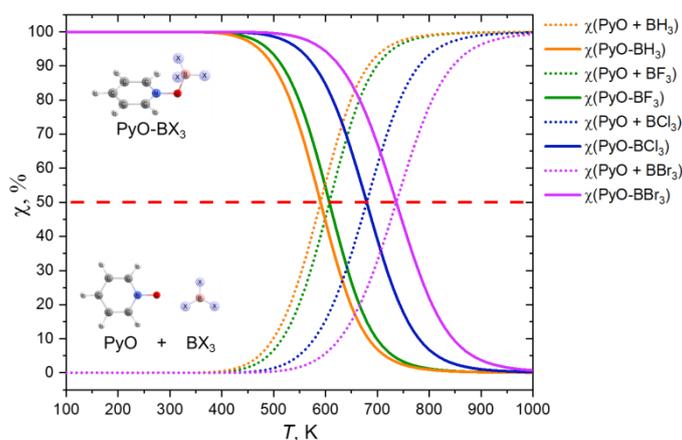


Рис. 3. Рассчитанные (M06-2X/aug-cc-pVTZ) температурные зависимости мольных долей  $\text{PyO-BX}_3$ ,  $\text{PyO}$  и  $\text{BX}_3$  в соответствующих равновесных трехкомпонентных системах. Для расчета свободная энергия Гиббса комплексообразования ( $\Delta_{\text{comp}}G^\circ_T(\text{PyO-BX}_3)$ ) была пересчитана в широком интервале температур ( $T = 100 - 1000$  К, шаг 10 К, термические поправки к полной электронной энергии определялись в гармоническом приближении)

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования РФ (проект FZZW-2026-0005).*

1. Lebedev I. S., Belova N. V., Giricheva N. I., Andreev V. P., Sobolev P. S., Girichev G. V. Is There an Adduct of Pyridine N-Oxide and Boron Trifluoride in the Gaseous State? Gas Electron Diffraction vs Mass Spectrometry // *Inorganic Chemistry*. 2024. V. 63. N. 35. P. 16451-16460.
2. Lebedev I. S., Belova N. V., Viktorchuk N. A., Giricheva, N. I. The molecular structure of 4-substituted pyridine N-oxides-boron trifluoride triel bonded complexes: Peculiarities and regularities // *Computational and Theoretical Chemistry*. 2023. V. 1230. P. 114353.

# КОНФОРМАЦИОННОЕ МНОГООБРАЗИЕ И ПРЕДСКАЗАНИЕ КОНФОРМАЦИОННОГО СОСТАВА МЕФЕНАМОВОЙ КИСЛОТЫ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Лебедев И.С.<sup>1</sup>, Гиричева Н.И.<sup>2</sup>, Гиричев Г.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет

<sup>2</sup>Ивановский государственный университет

Технологические процессы с участием газовой фазы играют важную роль в ряде ключевых областей медицинской и фармацевтической химии, включая газофазный синтез активных фармацевтических ингредиентов (АФИ) или их прекурсоров, сублимационную очистку биологически-активных веществ, а также методы получения твердых форм лекарственных соединений методом осаждения из газовой фазы (десублимацией). Кроме того, высокие требования к фазовой чистоте и контролю полиморфизма АФИ обуславливают необходимость включения сублимационных методов в полиморфный скрининг лекарственных соединений, с помощью которых возможно селективное получение определенных кристаллических форм соединений или обнаружение новых полиморфных модификаций, которые невозможно получить с помощью классических растворных методов.

При этом очевидно, что на кристаллическую структуру соединений, образующихся в результате десублимации, будет оказывать влияние температура, внутренняя динамика и конформационная подвижность газообразных молекул, что является особенно важным для соединений, проявляющих конформационный полиморфизм. Поэтому установление взаимосвязи между молекулярной структурой биологических активных соединений в газовой фазе и их кристаллическими формами, образующимися в процессе десублимации, является актуальной задачей современной структурной химии.

В качестве объекта исследования была выбрана мефенамовая кислота (**МА**) – фармацевтически значимое соединение из класса фенаматов, относящееся к группе нестероидных противовоспалительных препаратов (рис. 1 (а)).

Известно, что **МА** может существовать в трёх полиморфных модификациях, обусловленных изменением конформации молекулы. В работе [1] была определена относительная стабильность трех полиморфных модификаций **МА**. При температуре окружающей среды наибольшей стабильностью обладает форма I, а при повышенной температуре – форма II, что объясняется энантиотропным фазовым переходом I→II при температуре 178-180 °С. Форма III является метастабильной полиморфной модификацией и переходит либо в форму I, либо в форму II в зависимости от температуры. При этом форма II обладает наибольшей растворимостью, и, следовательно, биодоступностью, по сравнению с формой I, что обуславливает очевидную необходимость поиска путей селективного получения и стабилизации формы II.

Возможность изменения фазового состава **МА** с помощью десублимации подтверждается данными исследования [2], в котором представлены результаты получения смеси полиморфных модификаций I и II из газовой фазы. Однако доли образующихся полиморфных форм I и II в кристаллической фазе десублимата, качественный и конформационный состав газовой фазы, а также влияние температуры в представленной работе не обсуждаются.

Таким образом целью настоящей работы является установление конформационного многообразия **МА** и анализ конформационного равновесия в широком интервале температур на основании данных квантово-химических расчетов.

Конформационное многообразие и полиморфизм **МА** обусловлены возможностью внутреннего вращения диметифенильного фрагмента вокруг связи C8-N. На рисунке 1 (b) представлено оптимизированное геометрическое строение (DFT/B3LYP/cc-pVTZ, Gaussian09) двух наиболее низкоэнергетических конформеров **МА-1a** и **МА-1b** в сравнении с

конформациями, реализующимися в кристаллических структурах I и II полиморфных модификациях **МА** (рис. 1 (с)).

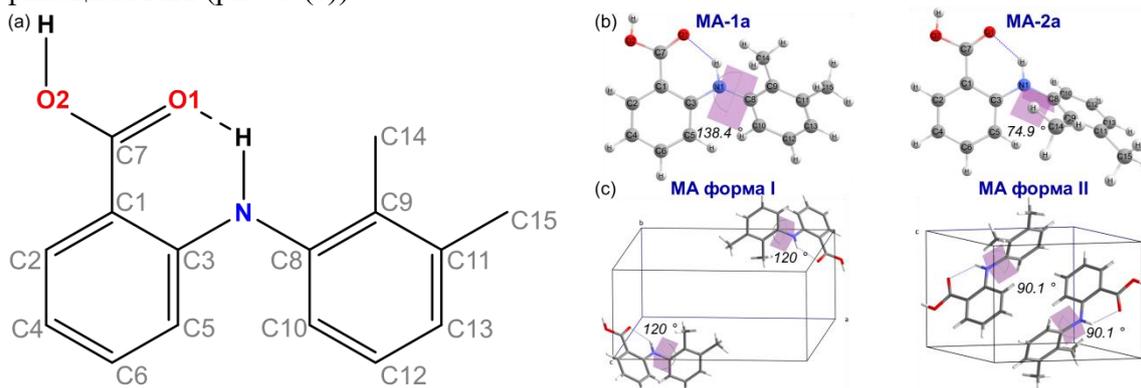


Рис. 1. Структурная формула **МА** с указанием нумерации атомов (а), равновесное геометрическое строение конформеров **МА-1а** и **МА-2а** в свободном состоянии (b) и конформации **МА**, реализующиеся в I и II полиморфных модификациях (с). Курсивом отмечено значение торсионного угла  $\varphi(\text{C8-C9-N-C3})$  в каждой из структур

При анализе сечения поверхности потенциальной энергии (ППЭ) вдоль координаты торсионного угла  $\varphi(\text{C8-C9-N-C3})$  помимо двух локальных минимумов, отвечающих структурам основных конформеров **МА-1а** и **МА-2а**, наблюдается также локальный минимум при значении торсионного угла  $\varphi(\text{C8-C9-N-C3}) \approx -50^\circ$ , которому отвечает структура высокоэнергетического конформера **МА-3а** (рис. 2 (а)). Значительная энергетическая дестабилизация структуры конформера **МА-3а** связана с разрывом внутримолекулярной водородной связи (ВВС) типа  $\text{N-H}\cdots\text{O}$ , что реализуется при существенном повороте диметилфенильного фрагмента вокруг связи  $\text{C8-N}$ . При этом в структурах конформеров **МА-1а** и **МА-2а** ВВС  $\text{N-H}\cdots\text{O}$  сохраняется, однако при конформационном переходе **МА-1а**  $\rightarrow$  **МА-2а** её длина увеличивается на 0.025 Å.

С другой стороны, помимо внутреннего вращения диметилфенильного фрагмента, конформационное многообразие **МА** также определяется поворотом карбоксильной группы относительно фенильного кольца, что приводит к возникновению еще трех конформеров (**МА-1b**, **МА-2b**, **МА-3b**). На рисунке 3 (b) представлено равновесное геометрическое строение шести обнаруженных конформеров **МА**, а также значение полной электронной энергии ( $\Delta E$ ) и свободной энергии Гиббса ( $\Delta G^\circ_{298}$ ) каждого из конформеров, относительно конформера **МА-1b**.

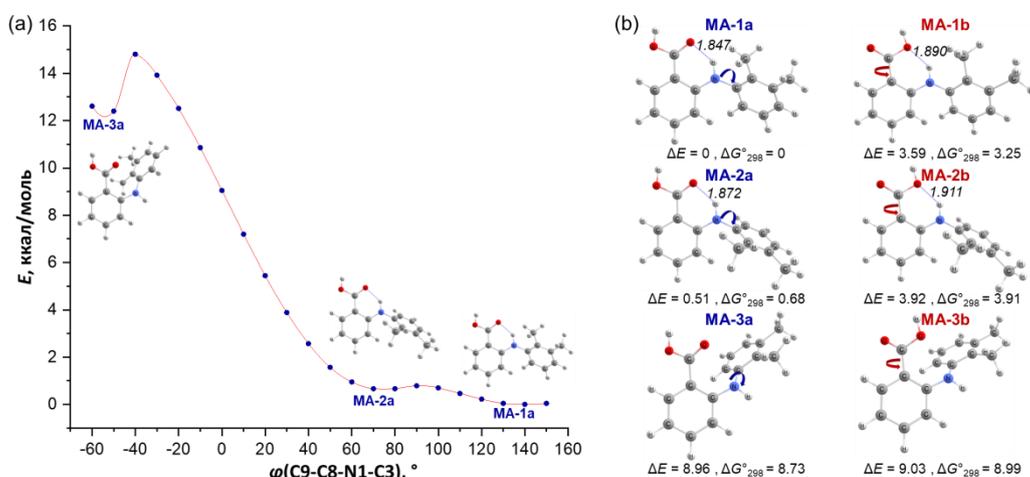


Рис. 2. Сечение ППЭ вдоль координаты торсионного угла  $\varphi(\text{C8-C9-N-C3})$  (а), а также равновесное геометрическое строение шести обнаруженных конформеров **МА**. Курсивом указана длина внутримолекулярной водородной связи  $r_c(\text{H}\cdots\text{O})$ , Å.

Величины  $\Delta E$  и  $\Delta G^\circ_{298}$  в ккал/моль

Для пары конформеров **МА-1b/МА-2b**, также как и для пары конформеров **МА-1a/МА-2a**, характерно наличие ВВС типа N-H...O, однако природа этой связи отличается. В терминах анализа NBO образование ВВС N-H...O1 для **МА-1a/МА-2a** связано с переносом электронной плотности с неподеленной электронной пары  $LP(O1)$ , представляющей собой чистую  $p$ -орбиталь карбонильного атома кислорода ( $p(O1)$ ), на  $\sigma$ -разрыхляющую орбиталь связи N-H( $\sigma^*(N-H)$ ). Для конформеров **МА-1b/МА-2b** ВВСN-H...O2 образуется за счет переноса электронной с неподеленной электронной пары  $LP(O2)$ , которая является гибридной орбиталью гидроксильного атома кислорода ( $h(O2)sp^{1.16}$ ). Благоприятная направленность  $p(O1)$  относительно  $\sigma^*(N-H)$ , обуславливает больший перенос заряда ( $q_{D \rightarrow A^*}$ ), и, как следствие, большую энергию стабилизации электронного строения ( $E^{(2)}$ ) для конформеров **МА-1a/МА-2a** за счёт образования ВВС типа N-H...O1 по сравнению с конформерами **МА-1b/МА-2b**, в которых реализуется ВВС типа N-H...O2 (рис. 3(a)).

С другой стороны, к наиболее вероятным причинам энергетической стабилизации структуры конформера **МА-1a** относительно **МА-2a** (а также **МА-1b** относительно **МА-2b**) можно отнести проявление эффекта  $p, \pi$ -сопряжения между неподеленной электронной парой атома азота аминогруппы и  $\pi$ -орбиталями диметилфенильного фрагмента. Как для конформера **МА-1a**, так и для **МА-2a** в терминах анализа NBO данный эффект описывается с точки зрения переноса электронной плотности с  $p$ -орбитали атома азота ( $p(N)$ ) на  $\pi$ -разрыхляющую орбиталь связи C8-C9 ( $\pi^*(C8-C9)$ ). Однако в случае конформера **МА-1a** проявление эффекта  $p, \pi$ -сопряжения сопровождается существенно большим переносом заряда и большей энергией стабилизации электронного строения по сравнению с конформером **МА-2a**, что, очевидно, связано с наличием сильных стерических затруднений для данного взаимодействия в структуре конформера **МА-2a**, вызванных поворотом диметилфенильного фрагмента (**МА-1a**: $\varphi(C8-C9-N-C3) = 138.4^\circ$ ; **МА-2a**: $\varphi(C8-C9-N-C3) = 74.9^\circ$ ).

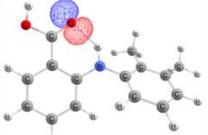
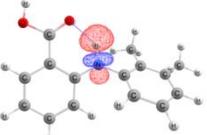
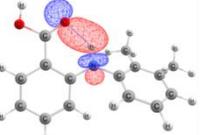
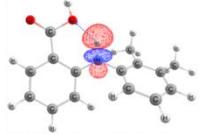
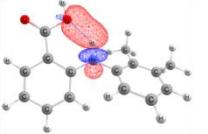
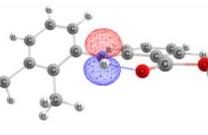
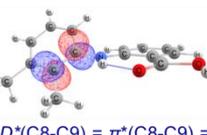
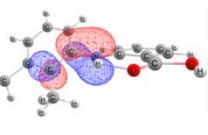
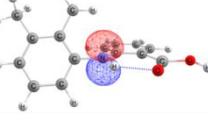
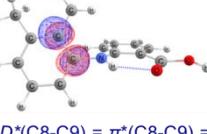
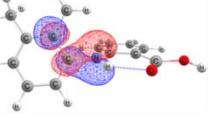
Конформер	Донор NBO (D)	Акцептор NBO ( $A^*$ )	Результат D $\rightarrow$ A* взаимодействия	$E^{(2)}$ , ккал/моль	$q_{D \rightarrow A^*}$ , а.е.з.	
(a) Природа водородной связи	<b>МА-1a</b>	 $LP(O1) = 100\% p(O1)$	 $BD^*(N-H) = \sigma^*(N-H) = 0.522 \cdot h(N)sp^{2.64} - 0.853 \cdot s(H)$	 $p(O1) \rightarrow \sigma^*(N-H)$	7.78	0.018
	<b>МА-1b</b>	 $LP(O2) = h(O2)sp^{1.16}$	 $BD^*(N-H) = \sigma^*(N-H) = 0.531 \cdot h(N)sp^{2.68} - 0.848 \cdot s(H)$	 $h(O2)sp^{1.16} \rightarrow \sigma^*(N-H)$	5.59	0.008
(b) Эффект p, pi-сопряжения	<b>МА-1a</b>	 $LP(N) = 100\% p(N)$	 $BD^*(C8-C9) = \pi^*(C8-C9) = 0.710 \cdot p(C8) - 0.705 \cdot p(C9)$	 $p(N) \rightarrow \pi^*(C8-C9)$	16.58	0.098
	<b>МА-2a</b>	 $LP(N) = 100\% p(N)$	 $BD^*(C8-C9) = \pi^*(C8-C9) = 0.719 \cdot p(C8) - 0.695 \cdot p(C9)$	 $p(N) \rightarrow \pi^*(C8-C9)$	5.29	0.031

Рис. 3. Описание природы ВВС N-H...O1 и N-H...O2 для конформеров **МА-1a** и **МА-1b** (a), а также проявление эффекта  $p, \pi$ -сопряжения на примере конформеров **МА-1a** и **МА-2a** в терминах анализа NBO (b)

Для определения конформационного состава **МА** относительная свободная энергия Гиббса конформеров ( $\Delta G_T^\circ(\text{MA}-i)$ ) была пересчитана в широком интервале температур ( $T = 100 - 1000$  К, шаг 10 К, термические поправки к полной электронной энергии определялись в гармоническом приближении, для пересчета термических поправок в заданном диапазоне температур использовалась программа VibModule [3]). Мольная доля конформеров **МА-*i*** при заданной температуре (рис. 4) определялась согласно следующему соотношению:

$$\chi_{\text{MA}-i} = \frac{e^{\frac{-\Delta G_T^\circ(\text{MA}-i)}{RT}}}{\sum e^{\frac{-\Delta G_T^\circ(\text{MA}-i)}{RT}}}$$

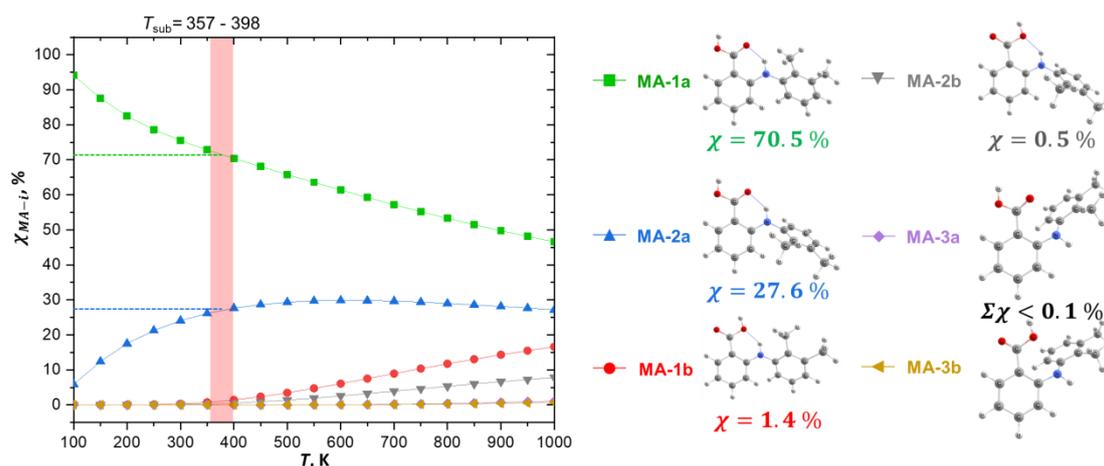


Рис. 4. Температурная зависимость мольных долей конформеров **МА-*i***. Красным цветом обозначен температурный интервал определения энтальпии сублимации **МА**

В работе [4] в температурном интервале 357 – 398 К была определена энтальпия сублимации **МА** ( $\Delta_{\text{sub}}H^\circ = 132.7$  кДж/моль). Согласно полученной температурной зависимости мольных долей конформеров (рис.4) в данном температурном интервале доминирующими молекулярными формами в газовой фазе являются структуры двух наиболее энергетически выгодных конформеров **МА-1а** (70.5 %) и **МА-2а** (27.6 %), в то время как суммарная мольная доля оставшихся конформеров не превышает 2%. С другой стороны, в условиях перегрева насыщенного пара **МА** можно ожидать заметного уменьшения мольной доли основного конформера **МА-1а**, и увеличения мольных долей конформеров **МА-3а** и **МА-3б**, что также может сказаться на фазовом составе образцов, образующихся в результате десублимации.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 25-23-01281.*

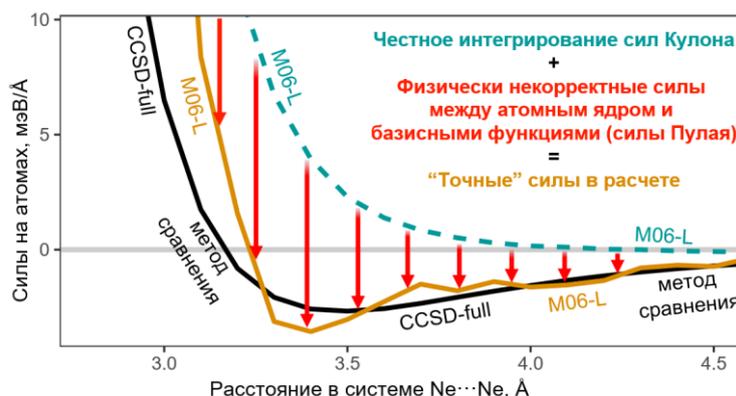
1. Seetha Lekshmi S., Guru Row T.N. Conformational Polymorphism in a Non-steroidal Anti-inflammatory Drug, Mefenamic Acid // Cryst. Growth Des. 2012. V.12.P.4283-4289.
2. Kamali N., O'Malley C., Mahon M.F., Erxleben A., McArdle P. Use of Sublimation Catalysis and Polycrystalline Powder Templates for Polymorph Control of Gas Phase Crystallization // Cryst. Growth Des. 2018. V.18.P.3510-3516.
3. 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 // Journal of Physics: Conference Series. 2015. V. 633. P. 012076.
4. Surov A.O., Terekhova I.V., Bauer-Brandl A., Perlovich, G.L. Thermodynamic and structural aspects of some fenamate molecular crystals // Crystal Growth and Design. 2009. V. 9. P. 3265-3272.

# ИСТОЧНИК ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НЕКОТОРЫХ ЭМПИРИЧЕСКИХ ФУНКЦИОНАЛОВ

Леонов А.В., Зарипов Д.У., Докин Р.Ю., Лосев Т.В., Герасимов И.С., Медведев М.Г.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

Метод теории функционала плотности (DFT) стал незаменимым инструментом во многих областях квантовой химии благодаря отличному соотношению вычислительной сложности и точности. Тем не менее, для каждой конкретной задачи требуется подбор подходящей аппроксимации – функционала плотности, так как точный функционал неизвестен. Настоящая работа демонстрирует, что эмпирические функционалы следует применять с особой осторожностью вне класса систем, использованных при их параметризации.



Некоторые эмпирические функционалы семейства Миннесоты известны своей способностью описывать системы с большим вкладом ван-дер-Ваальсовых взаимодействий. Физическая природа этой способности до настоящего времени оставалась неясной, так как природа этих взаимодействий – нелокальная корреляция, которую локальные meta-GGA и нелокальные только с точки зрения обменных взаимодействий hGGA функционалы описывать неспособны. В данной работе показано, что описание таких взаимодействий многими эмпирическими функционалами обусловлено не корректным воспроизведением электронной корреляции, а эксплуатацией неполноты базисного набора. При расчёте сил на ядрах вклад, называемый силами Пулая и являющийся частью ошибки базисного набора, может подменять собой ван-дер-Ваальсовы силы.

Проведён систематический анализ дисперсионных кривых для более чем 60 обмен-корреляционных функционалов на примере слабосвязанных димеров  $\text{He}_2$ ,  $\text{HeNe}$  и  $\text{Ne}_2$ . Показано, что значительная часть эмпирических функционалов демонстрирует сильную зависимость качества описания взаимодействий от вклада сил Пулая даже в очень больших базисах. Обнаружены и другие проблемы – некоторые функционалы, например, MN15 показывают значительную численную нестабильность, которая содержится как раз в силах Пулая.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что эмпирические функционалы при параметризации могут обучаться использовать нефизический канал компенсации ошибок, искажающий электронную плотность. Это объясняет ранее наблюдавшуюся тенденцию Миннесотских функционалов к воспроизведению некорректных плотностей и дипольных моментов. Удовлетворение теоремы Гельмана–Фейнмана, т.е. равенство нулю сил Пулая, должно рассматриваться как важный критерий или цель при параметризации будущих эмпирических функционалов, включая функционалы, основанные на методах машинного обучения.

1. Leonov, A.V.; Zaripov, D.U.; Dokin, R.Yu.; Losev, T.V.; Gerasimov, I.S.; Medvedev, M.G. *J. Phys. Chem. A* **2025**, V. 129, P. 2806–2811.

## АДАПТИВНЫЙ ВАРИАЦИОННЫЙ КВАНТОВЫЙ АЛГОРИТМ С ПОДАВЛЕНИЕМ ОШИБОК НА ПРИМЕРЕ МОЛЕКУЛЫ F<sub>2</sub>

Масленников А.А.<sup>1</sup>, Стручалин Г.И.<sup>1</sup>, Розанов А.Д.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

<sup>2</sup>Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН

Представлен вариационный квантовый алгоритм нахождения собственных значений Qubit-ADAPT, усиленный методом экстраполяции к нулевому шуму (ZNE) для коррекции ошибок. Алгоритм адаптивно конструирует квантовую схему путём выбора операторов с максимальными градиентами [1], тогда как ZNE подавляет аппаратные ошибки посредством контролируемого масштабирования шума и экстраполяции [3]. Применённый к молекуле F<sub>2</sub> (8 кубитов), данный подход достигает химической точности (ошибка 1,6 mHa) в реалистичных шумовых условиях, где стандартные методы терпят неудачу. Модель шума включает деполяризующие и фазовые ошибки с вероятностью  $p = 0,06$ , полученной из экспериментальных калибровочных данных для одно- и двухкубитных вентилях CNOT. Продемонстрировано значительное снижение ошибки по сравнению с расчётами без коррекции, что обеспечивает надёжные квантово-химические симуляции на современных квантовых устройствах.

Qubit-ADAPT представляет собой адаптивный вариационный квантовый алгоритм, динамически формирующий эффективный анзац квантовой схемы для молекулярных симуляций. В отличие от подходов с фиксированным анзацем, он выбирает операторы Паули на основе величин градиентов, добавляя лишь те, которые существенно влияют на энергию. На каждой итерации алгоритм:

1. Вычисляет градиенты энергии для всех операторов из пула
2. Выбирает оператор с наибольшей величиной градиента
3. Добавляет соответствующее унитарное вращение в анзац
4. Оптимизирует все параметры с использованием оптимизатора SPSA [2]

Такая адаптивная стратегия минимизирует глубину схемы при сохранении точности. Для моделирования шума использовались реалистичные экспериментальные матрицы ошибок: матрица ошибок однокубитных вентилях и матрица ошибок двухкубитных вентилях CNOT, полученные из калибровочных данных с вероятностью ошибки  $p = 0,06$ . В сочетании с коррекцией ошибок ZNE алгоритм масштабирует уровни шума и экстраполирует к пределу нулевого шума, эффективно подавляя аппаратные ошибки.

На рис. 1 представлена блок-схема алгоритма qubit-ADAPTVQE. Операторный пул для N-кубитной модели молекулы представляет собой набор всех строк Паулидлины N, содержащих нечётное число операторов X и нечётное число операторов Y. В качестве начального приближения алгоритма берётся состояние Хартри-Фока молекулы. На каждой итерации алгоритм выбирает из пула оператор с максимальным градиентом и добавляет в адаптивный анзац параметризованную экспоненту этого оператора. Далее происходит применение классического оптимизатора (в данном случае SPSA) по всем параметрам текущего анзаца. Далее происходит проверка сходимости алгоритма, состоящая из двух условий. Первое условие: если изменение энергии по сравнению с результатом прошлой итерации слишком мало, то алгоритм завершается. Второе условие: если градиенты всех операторов, оставшихся в операторном пуле, слишком малы, алгоритм завершается.

## QUBIT-ADAPT VQE ALGORITHM

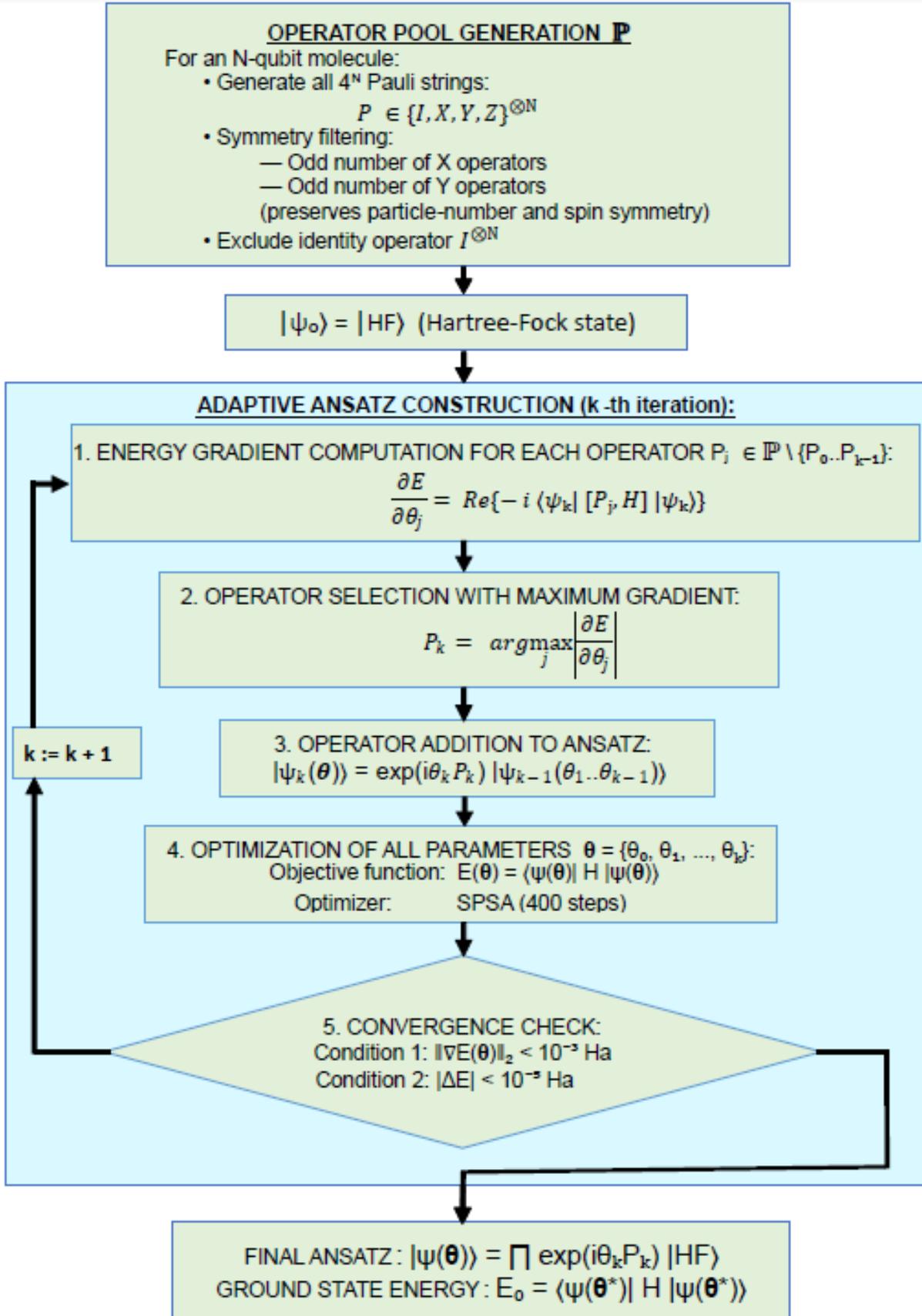


Рис. 1. Блок-схема алгоритма qubit-ADAPT VQE

## Расчёт энергии основного состояния молекулы F<sub>2</sub> (Ha)

	Энергия (Ha)	Абсолютная ошибка (Ha)
Точное значение (FCI)	-195,9701972	—
Без шума	-195,970197200±1,1·10 <sup>-9</sup>	2,3·10 <sup>-9</sup>
С шумом (без митигации)	-63,4 ± 3,6	132,6
С шумом + ZNE (линейная)	-195,97 ± 19,35	0,0015

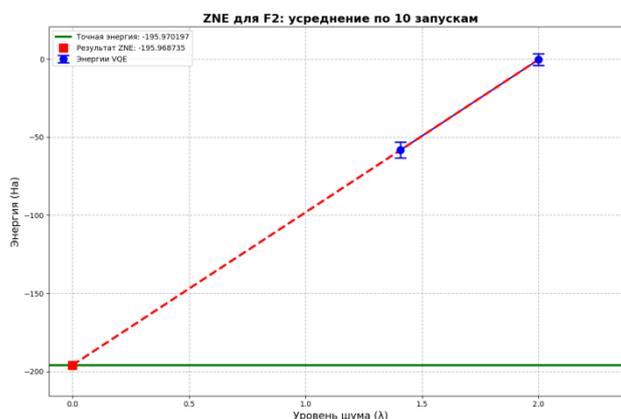


Рис. 2. Результаты экстраполяции ZNE для молекулы F<sub>2</sub>

На рис. 2 представлены, усреднённые по 10 независимым запускам. Линейная экстраполяция значений энергии при различных уровнях шума ( $\lambda$ ) демонстрирует, как метод ZNE эффективно восстанавливает точное значение энергии из сильно искажённых шумовых измерений. Зелёная линия соответствует точной энергии FCI (-195,970197 Ha), красный квадрат – экстраполированной энергии ZNE (-195,96874 Ha), достигающей химической точности в пределах 1,5 мHa. Неопределённость метода (стандартное отклонение по 10 запускам) показана в виде планок погрешности. Результаты в табл. 1 показывают, что без коррекции ошибок энергетическая ошибка является катастрофической (132,6047 Ha), тогда как с применением ZNE достигается ошибка 1,5 мHa, что ниже порога химической точности 1,6 мHa.

Интеграция адаптивного построения схемы с коррекцией ошибок ZNE позволяет выполнять квантово-химические расчёты с точностью на уровне химических требований на шумных квантовых устройствах. Для молекулы F<sub>2</sub>Qubit-ADAPT без шума достигает практически точных результатов, тогда как шумная реализация без коррекции даёт катастрофическую ошибку 132,6047 Ha. С применением коррекции ZNE восстанавливается химическая точность (ошибка 1,5 мHa) несмотря на реалистичные шумовые условия (вероятность ошибки  $p = 0,06$ ). Это демонстрирует практический путь применения квантовых вычислений к сложным молекулярным системам на современных NISQ-устройствах. В дальнейшем данный подход будет распространён на более крупные молекулы и исследована оптимизация пула операторов для эффективного масштабирования.

1. H.L. Tang, V.O. Shkolnikov, G.S. Barron, H.R. Grimsley, N.J. Mayhall, E. Barnes, and S.E. Economou, "qubit-ADAPT-VQE: An adaptive algorithm for constructing hardware-efficient ansätze on a quantum processor," *Phys. Rev. Research* 2, 043287 (2020).
2. J.C. Spall, "Multivariate Stochastic Approximation Using a Simultaneous Perturbation Gradient Approximation," *IEEE Trans. Autom. Control* 37, 332 (1992).
3. K. Temme, S. Bravyi, and J.M. Gambetta, "Error mitigation for short-depth quantum circuits," *Phys. Rev. Lett.* 119, 180509 (2017).

# КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОНСТАНТ МАГНИТНОГО ОБМЕНА В БИЯДЕРНЫХ ОКСО-КАРБОКСИЛАТАХ МАРГАНЦА(III)

Миронов В.А., Курамшин Б.К., Штырлин В.Г.

Казанский (Приволжский) Федеральный Университет

За последние 30 лет существенные успехи были сделаны в области изучения и направленного синтеза молекулярных (SMM), цепочечных (SCM) и моноионных (SIM) магнитов, в частности для соединений марганца(III/IV). В данной работе были предприняты попытки разработки методики квантово-химического моделирования констант магнитного обмена  $J_{ab}$  (одной из удобных и универсальных величин для описания магнитных взаимодействий) для семейства биядерных оксо-карбоксилатных комплексов марганца(III).

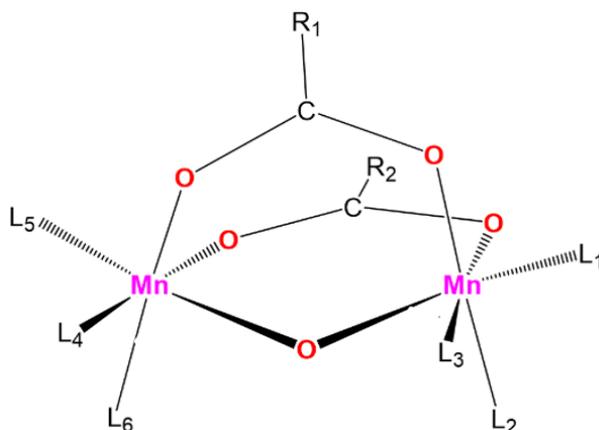


Рис. 1. Структура семейства комплексов  $[Mn_2(\mu-O)(\mu-O_2CR)_2L_n]$

## Структурные и магнитные данные для соединений 1-4

Соединение	CCDC*	Лиганды	$J_{exp}, \text{см}^{-1}_{**}$
<b>1</b>	DANPEP	$R_1 = R_2 = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ; $L_1 = L_4 = \text{H}_2\text{O}$ ; $L_2 = L_3 = L_5 = L_6 = \text{bipy}$	+1,5 <sup>1</sup>
<b>2</b>	GEFKAD	$R_1 = R_2 = \text{CH}_3$ ; $L_1 = L_4 = \text{H}_2\text{O}$ ; $L_2 = L_3 = L_5 = L_6 = \text{bipy}$	-6,8 <sup>2</sup>
<b>3</b>	NELJIX	$R_1 = R_2 = (\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2$ ; $L_1 = \text{CH}_3\text{CN}$ ; $L_4 = \text{H}_2\text{O}$ ; $L_2 = L_3 = L_5 = L_6 = \text{bipy}$	-0,6 <sup>3</sup>
<b>4</b>	XEYGEQ	$R_1 = R_2 = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CN}$ ; $L_1 = L_4 = \text{H}_2\text{O}$ ; $L_2 = L_3 = L_5 = L_6 = \text{bipy}$	+1,0 <sup>6</sup>

\* Индекс в кристаллографической базе CCDC

\*\* Экспериментальные данные о константах магнитного обмена

В данной работе было использовано несколько основных методов получения электронной структуры исследуемых комплексов: теория функционала плотности в формализме «сломанной симметрии» (Broken-Symmetry DFT), теория возмущений с использованием SC-NEVPT2 и метод взаимодействия конфигураций DDCI2.

Для расчетов BS-DFT было рассмотрено множество функционалов, принадлежащих разным уровням теории (преимущественно гибридные и двойные гибридные): PBE, B3LYP, PBE0, PBE0 SCNL, REVPBE38, TPSS0, TPSShSCNL, M06, r2SCANh, wB97X-V, wB97M-V, wr2SCAN, RI-B2PLYP, RI-PBE-QIDH, revDSD-PBEP86-D4/2021, revDOD-PBEP86-D4/2021, RI-Pr2SCAN50, RI-wB97X-2, RI-SCS-MP2. Затем, на основе полученных из BS-DFT орбиталей, мы выполнили расчеты DLPNO-CCSD и RI-MP2, учитывая окружение кристаллической ячейки при помощи добавления QM/MM (XTB2).

Для расчетов SC-NEVPT2 мы сначала подготовили стартовые орбитали, используя процедуру AVAS и метод самосогласованного поля полного активного пространства CASSCF в активном пространстве из 8 электронов и 10 орбиталей - CAS(8,10). Факторы кристаллической решетки QM/MM и спин-орбитального взаимодействия (SOC) были также добавлены к расчетам, чтобы оценить их влияние на моделируемые магнитные свойства. Большие активные пространства были получены с помощью партнерских осциллирующих орбиталей (OSZ).

В данной работе мы использовали смешанный базисный набор: def2-TZVPP/C для атомов марганца и def2-SV(P) для легких атомов. Все расчеты были проведены в пакете программ ORCA v.6.0.1.

Результаты расчетов методом BS-DFT приведены на графике на рис. 2.

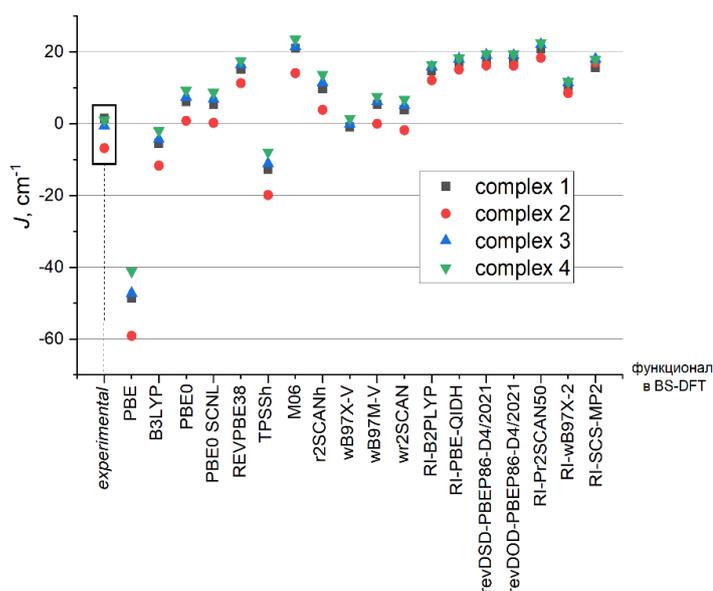


Рис. 2. Результаты расчетов методом BS-DFT

Итогом расчетов методом BS-DFT стала следующая картина: каждый функционал давал узкий коридор значений для всех четырех соединений, при этом в большинстве случаев четыре полученные величины имеют один знак. Следовательно, метод зачастую не может определить даже характер магнитных взаимодействий, поэтому не подходит для описания нашего семейства комплексов.

Причиной этому являются получаемые в результате расчета магнитные орбитали. Из-за их преимущественной локализации на парамагнитных центрах, BS-DFT в первую очередь становится чувствительным к изменениям геометрии комплекса, в то время как центральный фрагмент  $[Mn_2(\mu-O)(\mu-O_2CR)_2]$  нашей системы является достаточно жестким и сохраняет свою геометрию при изменении карбоксилатов или боковых лигандов. Немаловажно

заметить, что в теории функционала плотности учитывается лишь динамическая корреляция, в то время как в исследуемой системе локальная также играет значительную роль.

В ходе данной работы было протестировано нововведение пакета программ Orca последней версии – 6.1.0 – CASDFT. Этот метод был разработан именно с целью исправления плохого учета локальной корреляции в теории функционала плотности посредством добавления вклада Хартри-Фоковских взаимодействий. Однако значения расчетов методом CASDFT практически не отличались от исходных BS-DFT, что указывает на ведущую роль именно локальной электронной корреляции.

Далее мы провели расчеты с учетом молекулярной динамики. Добавление QM/MM (ХТВ2) к расчету BS-DFT для учета окружения кристаллической решетки не привело к существенным изменениям, так как вклад межмолекулярных магнитных взаимодействий в кристалле пренебрежимо мал по сравнению с внутримолекулярными силами. Тем самым, к этому моменту исследования был полностью понятен дальнейший вектор разработки методики моделирования – мультиреференсные подходы.

Для учета локальной корреляции мы воспользовались методом NEVPT2. Результаты приведены на рис. 3.

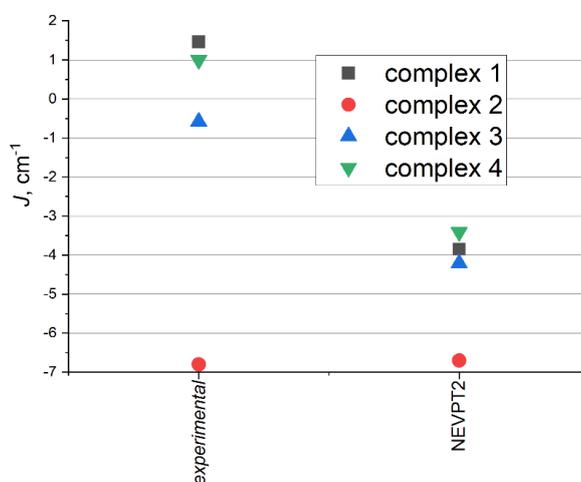


Рис. 3. Результаты расчетов методом CAS(8,10)/NEVPT2

Итогом расчетов методом NEVPT2/CAS(8,10) стали отрицательные значения  $J$ , точно описывающие природу только одного из четырех комплексов. Добавления к расчетам поправок от кристаллической решетки (ХТВ2) или спин-орбитального взаимодействия (SOC) не привели к существенным изменениям – отличие значений лежит в пределах 10%.

Ситуация с расчетом NEVPT2/CAS(8,10) – обратная BS-DFT – теперь мы «переоценили» вклад суперобменных взаимодействий, взяв в активное пространство 10 орбиталей, локализованных на фрагменте Mn-O-Mn. Эта проблема решается включением в рассмотрения также и карбоксилатных мостиков: суперобмен может осуществляться и через фрагменты Mn-OCO-Mn, причем он будет слабее, чем Mn-O-Mn. Таким образом, расширив активное пространство, используемое затем в расчете NEVPT2, общая картина суперобменных взаимодействий усреднится, и мы получим наиболее точное описание магнитных свойств комплексов.

Расширение активного пространство было проведено с помощью добавления партнерских орбиталей (OSZ) – по одной вакантной и занятой; после первого расширения было получено пространство CAS(10,12).

Примеры орбиталей пространств CAS(8,10) и CAS(10,12) приведены на рис. 4.

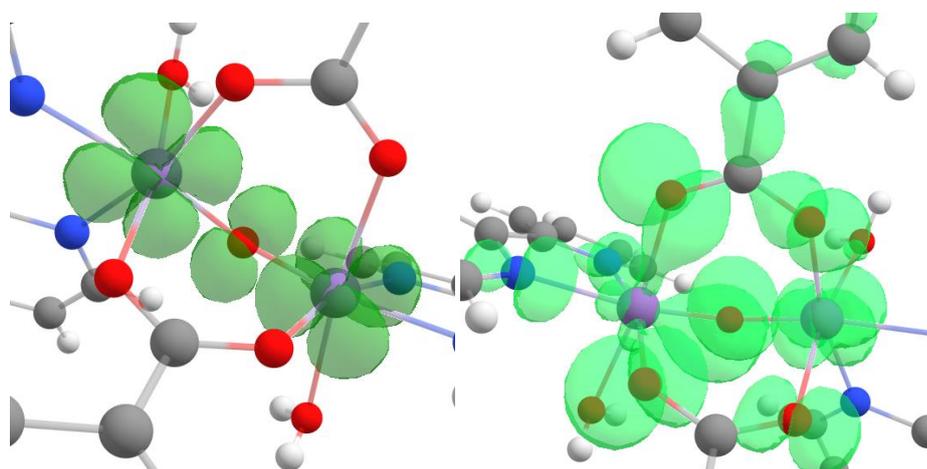


Рис. 4. Слева – орбиталь активного пространства CAS(8,10),  
справа – орбиталь активного пространства CAS(8,12)

Расчеты NEVPT2/CAS(10,12) дают лучший результат, чем NEVPT2/CAS(8,10). Так, например, для комплекса **1** смоделированное значение  $J$  составляет  $2,2 \text{ см}^{-1}$  при экспериментальном  $1,5 \text{ см}^{-1}$ .

Таким образом, в ходе нашей работы было показано, что наиболее распространенный в литературе подход для моделирования констант магнитных взаимодействий – BS-DFT, не подходит для описания такой системы, как биядерные оксокарбоксилаты марганца(III). Был предложен метод получения достаточно точных значений  $J$  расчетами теории возмущений NEVPT2, а также показано влияние выбора активного пространства на полученные результаты.

Дальнейшая разработка предложенной методики моделирования на большем числе комплексов позволит перейти от биядерных систем к полиядерным – к теоретической оценке магнитных свойств полиядерных SMM и SCM. Также последующие работы в области расчетов магнитных взаимодействий могут помочь перейти от описательного формата к предсказательному, что будет очень важно для направленного синтеза молекулярных магнитов.

1. Corbella M., Fernández G., González P., Maestro M., Font-Bardia M., Stoeckli-Evans H. DinuclearMn<sup>III</sup> Compounds  $[\{\text{Mn}(\text{Bpy})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-}4\text{-RC}_6\text{H}_4\text{COO})_2(\mu\text{-O})](\text{NO}_3)_2$  (R = Me, F, CF<sub>3</sub>, MeO, *t* Bu): Effect of the R Group on the Magnetic Properties and the Catalase Activity // *Eur J Inorg Chem.*2012. V. 13. P. 2203.
2. Ménage S., Girerd J.-J., Gleizes A. A  $[\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{O}(\text{MeCO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Bipy})_2]^{2+}$  (Bipy = 2,2'-Bipyridine) Unit with Accessible Co-Ordination Sites. Contribution to the Modelling of the Photosynthetic Oxygen Evolving Centre // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*1988, No. 6, P. 431.
3. Cañada-Vilalta C., Huffman J. C., Streib, W. E., Davidson, E. R., Christou, G. Use of the Dicarboxylate Ligand M-Phenylenedipropionate for the Synthesis of New Mn/O Clusters. Synthesis, Characterization and Magnetic Properties // *Polyhedron.*2001. V.20, No.11. P. 1375.

# СТРОЕНИЕ И СПЕКТРЫ ПЕНТАФТОРИДА ПРАЗЕОДИМА

Наваркин И.С., Смирнов А.Н., Соломоник В.Г.

Ивановский государственный химико-технологический университет

Соединения, содержащие лантаноиды (Ln) со степенью окисления выше +3, встречаются довольно редко. Известно, что степень окисления +4 у лантаноидов встречается в соединениях церия, тербия, празеодима, неодима и диспрозия. До недавнего времени экспериментальные свидетельства о возможности существования соединений лантаноидов, имеющих степень окисления +5, отсутствовали.

Вент-Шмидт и Ридель [1] исследовали ИК-спектр продуктов реакций атомов празеодима, подвергнутых лазерной абляции, с фтором в кристаллических матрицах, состоящих из Ne, Ar, Kr и F<sub>2</sub>. В той же работе было изучено строение молекул PrF<sub>n</sub> (n = 1–5) методами DFT/B3LYP и CCSD(T) в приближении замороженного остова с квазирелятивистским псевдопотенциалом на атоме Pr и базисными наборами трехэкспонентного качества. Согласно колебательному анализу, выполненному в работе [1] обоими методами, у молекулы PrF<sub>5</sub> существуют два изомера симметрии C<sub>4v</sub> и D<sub>3h</sub>, причем в приближении CCSD(T) энергия структуры C<sub>4v</sub> на 5,1 кДж/моль ниже, чем у структуры D<sub>3h</sub>. Кроме того, было предсказано, что в криогенных условиях пентафторид празеодима должен быть термодинамически стабилен. Из-за сложности спектра и недостаточно высокого уровня теоретических расчетов авторам не удалось однозначно подтвердить существование пентафторида празеодима, анализируя экспериментальные данные.

Целью настоящей работы является получение высокоточных сведений о геометрическом строении, колебательном спектре и термодинамических характеристиках молекулы PrF<sub>5</sub> с применением значительно более высоких уровней теории, чем те, что были использованы для этой молекулы ранее.

Нами были изучены D<sub>3h</sub>- и C<sub>4v</sub>-структуры молекулы PrF<sub>5</sub> методами DFT, MP2 и CCSD(T). В расчетах методом связанных кластеров CCSD(T) была учтена корреляция 5s-, 5p-, 4f-, 6s-электронов атома Pr и 2s- и 2p-электронов атома фтора. Скалярные релятивистские эффекты были учтены либо в полноэлектронных расчетах с применением гамильтониана Дугласа–Кролла–Гесса третьего порядка (DK), либо с использованием релятивистского псевдопотенциала (PP), замещающего собой 28 электронов атомного остова Pr. В расчетах с PP были использованы трехэкспонентные базисные наборы (TZ-PP). В полноэлектронных расчетах использованы трех- (TZ-DK) и четырехэкспонентные базисы (QZ-DK). Полные энергии молекул и атомов, рассчитанные методом CCSD(T) в этих базисах, были экстраполированы к пределу полного базисного набора (CBS). В DFT-расчетах были использованы популярные функционалы электронной плотности M06, M06-2X, PBE0, TPSSH, VWN и B3LYP и базис TZ-PP.

Результаты длин аксиальных и экваториальных связей в молекуле PrF<sub>5</sub> симметрии D<sub>3h</sub> и длин аксиальной и базальных связей, а также угла между ними в молекуле симметрии C<sub>4v</sub> показаны в таблице 1. Частоты колебаний молекулы PrF<sub>5</sub> симметрии D<sub>3h</sub> и C<sub>4v</sub> представлены в таблицах 2 и 3. Как видно из таблиц, результаты, полученные с использованием различных функционалов DFT, сильно отличаются между собой. DFT с функционалами M06-2X, PBE0, TPSSH, B3LYP, а также метод MP2 предсказывают, что энергетически более выгодна конфигурация ядер симметрии C<sub>4v</sub>. Напротив, DFT с функционалами M06 и VWN, а также метод связанных кластеров, указывают на энергетическую предпочтительность конфигурации D<sub>3h</sub>.

По результатам наших расчетов методами DFT с большинством испробованных нами функционалов плотности и методом MP2, обе структуры соответствуют локальным минимумам на ППЭ молекулы, а на пути перегруппировки D<sub>3h</sub> → C<sub>4v</sub> существует энергетический барьер, которому соответствует структура симметрии C<sub>2v</sub>. Наша оценка высот этого барьера относительно структуры D<sub>3h</sub> составляет 80 (M06-2X), 93 (M06),

35 (PBE0), 27 (B3LYP), 71 (TPSSh) и 161  $\text{cm}^{-1}$  (MP2). Согласно результатам расчетов методом DFT/VWN и методом CCSD(T)/CBS, структуре  $C_{4v}$  соответствует седловая точка первого порядка, а структуре  $D_{3h}$  – минимум ППЭ, т.е. перегруппировка  $D_{3h} \rightarrow C_{4v}$  происходит без барьера.

Таблица 1

Равновесные длины связей ( $\text{\AA}$ ), валентный угол (град.) и относительные энергии  $h$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) структур молекулы  $\text{PrF}_5$  симметрии  $D_{3h}$  и  $C_{4v}$

	$D_{3h}$		$C_{4v}$			
	$r_{ax}$	$r_{eq}$	$r_{ax}$	$r_{bas}$	$\alpha$	$h$
DFT/M06-2X	1,930	1,994	1,983	1,962	96,0	-191
DFT/M06	1,971	2,008	1,999	1,990	97,3	62
DFT/PBE0	1,962	1,998	1,990	1,979	97,5	-154
DFT/TPSSh	1,991	2,017	2,009	2,003	98,0	-30
DFT/VWN	2,489	2,481	2,469	2,490	103,6	487
DFT/B3LYP	1,990	2,020	2,012	2,004	97,6	-178
MP2/TZ-PP	1,951	2,014	2,009	1,982	95,4	-101
CCSD(T)/TZ-PP	1,996	2,004	2,000	2,001	99,3	208
CCSD(T)/TZ-DK	1,992	2,003	1,999	1,999	100,0	323
CCSD(T)/QZ-DK	1,989	2,000	1,997	1,996	100,1	315
CCSD(T)/CBS-DK	1,987	1,999	1,996	1,995	100,2	308

Таблица 2

Частоты колебаний  $\nu_i$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) и ИК-интенсивности  $A_i$  ( $\text{км/моль}$ ) молекулы  $\text{PrF}_5$  симметрии  $D_{3h}$

Симметрия	$a_1'$		$a_2''$				$e'$							$e''$
	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$A_3$	$\nu_4$	$A_4$	$\nu_5$	$A_5$	$\nu_6$	$A_6$	$\nu_7$	$A_7$	$\nu_8$	
DFT/M06-2X	632	493	644	259	157	15	579	570	202	21	57	26	198	
DFT/M06	579	468	582	222	153	10	543	426	167	21	52	21	184	
DFT/PBE0	601	490	602	225	153	11	566	441	170	23	53	19	181	
DFT/TPSSh	570	480	573	185	145	10	546	343	154	25	53	16	168	
DFT/VWN	345	293	328	142	127	7	331	193	113	17	59	0	141	
DFT/B3LYP	575	479	577	198	152	11	548	384	164	25	47	18	178	
MP2/TZ-PP	584	533	624	155	142	9	568	603	191	7	71	27	177	
CCSD(T)/CBS	601	483	572	244	146	18	581	618	158	36	71	15	179	

Таблица 3

Частоты колебаний  $\nu_i$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) и ИК-интенсивности  $A_i$  ( $\text{км/моль}$ ) молекулы  $\text{PrF}_5$  симметрии  $C_{4v}$

Симметрия	$a_1$						$b_1$		$b_2$	$e$							
	$\nu_1$	$A_1$	$\nu_2$	$A_2$	$\nu_3$	$A_3$	$\nu_4$	$\nu_5$	$\nu_5$	$\nu_6$	$A_6$	$\nu_7$	$A_7$	$\nu_8$	$A_8$		
DFT/M06-2X	644	24	557	169	161	30	480	87	194	619	590	193	22	147	2		
DFT/M06	590	24	527	132	121	26	464	57	190	567	473	172	15	127	4		
DFT/PBE0	610	25	546	137	138	27	193	56	481	587	479	176	18	136	2		
DFT/TPSSh	579	23	529	109	124	26	474	34	184	564	387	164	17	124	2		
DFT/VWN	347	10	331	62	106	10	289	47i	158	327	264	127	15	106	1		
DFT/B3LYP	584	26	530	118	136	27	472	191	54	566	420	172	19	134	2		
MP2/TZ-PP	593	46	542	151	152	19	495	83	183	603	486	178	8	140	2		
CCSD(T)/CBS	607	87	551	153	124	37	511	26i	198	578	644	165	29	129	5		

Результаты расчетов термодинамических характеристик некоторых газофазных реакций с участием молекул  $\text{PrF}_5$  приведены в таблице 4. В расчетах энтальпий реакций  $\Delta H_0$  при  $T = 0$  К были использованы следующие величины нулевых энергий (ZPE):  $ZPE(\text{PrF}_5) = 5,4$  ккал/моль, найдена по частотам колебаний, вычисленных методом CCSD(T)/CBS (приведены в таблице 3);  $ZPE(\text{PrF}_4) = 4,2$  ккал/моль, оценена по частотам колебаний тетраэдрической молекулы  $\text{PrF}_4$ , вычисленных методом CASSCF;  $ZPE(\text{PrF}_3) = 2,3$  ккал/моль, принята равной ZPE молекулы  $\text{CeF}_3$  [2];  $ZPE(\text{F}_2) = 1,3$  ккал/моль.

Рассчитанные методом CCSD(T) энергии  $\Delta E$  (ккал/моль) и энтальпии  $\Delta H_0$  (ккал/моль) газофазных реакций с участием пентафторида празеодима

Реакция	CCSD(T)/nZ-DK	$\Delta E$ , ккал/моль	$\Delta H_0$ , ккал/моль
$\text{PrF}_5 \rightarrow \text{PrF}_4 + \text{F}$	TZ-DK	14,1	11,6
	QZ-DK	15,0	12,4
	CBS-DK	15,4	12,9
$\text{PrF}_5 \rightarrow \text{PrF}_3 + \text{F}_2$	TZ-DK	56,2	51,2
	QZ-DK	57,0	52,2
	CBS-DK	57,5	52,6
$\text{PrF}_5 \rightarrow \text{PrF}_3 + 2\text{F}$	TZ-DK	92,6	86,4
	QZ-DK	94,7	88,4
	CBS-DK	95,9	89,6
$\text{PrF}_5 \rightarrow \text{Pr} + 5\text{F}$	TZ-DK	540,5	535,1
	QZ-DK	547,6	542,2
	CBS-DK	551,7	546,3
$2\text{PrF}_5 \rightarrow 2\text{PrF}_4 + \text{F}_2$	TZ-DK	-8,2	-9,4
	QZ-DK	-7,7	-9,0
	CBS-DK	-7,5	-8,7

Результаты расчетов указывают на устойчивость молекулы  $\text{PrF}_5$  к отрыву от нее как одного атома фтора, так и молекулы фтора. Однако, как показывают те же расчеты, молекулы  $\text{PrF}_5$  могут быть вовлечены в процесс восстановления  $\text{Pr(V)} \rightarrow \text{Pr(IV)}$  по бимолекулярному механизму:  $2\text{PrF}_5 \rightarrow 2\text{PrF}_4 + \text{F}_2$ .

В работе Вент-Шмидта и Ридель [1] ИК-спектр смеси различных фторидов празеодима, изолированных в кристаллических матрицах из атомов инертных газов, был получен в диапазоне от 430 до 4000  $\text{см}^{-1}$ . Авторы [1] допустили возможность существования молекул  $\text{PrF}_5$  в изученной ими молекулярной смеси, но не смогли с уверенностью отнести к этой молекуле ни одну из линий полученного ими ИК-спектра. При этом они все-таки высказали предположение, что к молекуле  $\text{PrF}_5$  могут быть отнесены полоса 520  $\text{см}^{-1}$  и линии в области 560–600  $\text{см}^{-1}$ , зарегистрированные в изученном ими ИК-спектре в аргоновой матрице. Согласно результатам высокоточных расчетов методом CCSD(T)/CBS, в высокочастотной области ИК-спектра поглощения молекулы  $\text{PrF}_5$  имеются лишь две полосы:  $\nu_5 = 580 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_3 = 572 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие ее валентным колебаниям симметрии  $e'$  и  $a_2''$ . Эти результаты вполне подтверждают предположение авторов [1] о принадлежности молекуле  $\text{PrF}_5$  полос, зарегистрированных ими в области 560–600  $\text{см}^{-1}$ . В то же время наши расчеты однозначно показывают, что полоса 520  $\text{см}^{-1}$  не может иметь никакого отношения к молекуле  $\text{PrF}_5$ .

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 24-23-00534).*

1. Vent-Schmidt T., Riedel S. Investigation of praseodymium fluorides: a combined matrix-isolation and quantum-chemical study // Inorg. Chem. 2015. V. 54. P. 11114–11120.
2. Васильев О.А., Соломоник В.Г. Неэмпирическое моделирование инфракрасного спектра молекулы трифторида церия с выходом за пределы приближения Борна-Оппенгеймера // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2018. Т. 61. № 3. С. 31–44.

# ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АМИНОКИСЛОТНЫХ ОСТАТКОВ В ПРОЦЕССЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ РЕЦЕПТОРА И ЛИГАНДА ФАКТОРА НЕКРОЗА ОПУХОЛИ

Назарьев Е.В.<sup>1</sup>, Мишунин Б.А.<sup>1</sup>, Лаптинский К.А.<sup>2</sup>, Яковлев Р.Ю.<sup>3</sup>,  
Доленко Т.А.<sup>2</sup>, Пластун И.Л.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

<sup>3</sup>ООО «Протеоника»

Фактор некроза опухоли (tumor necrosis factor, TNF) относится к семейству цитокинов и играет ключевую роль в регуляции воспалительных, иммунных и апоптотических процессов. Первоначально TNF был описан как фактор, вызывающий геморрагический некроз опухолевой ткани, однако последующие исследования показали, что его биологические функции значительно шире и включают участие в противоинфекционном иммунном ответе, регуляции клеточной пролиферации и дифференцировки, а также в патогенезе хронических воспалительных заболеваний.

Биологически активная форма TNF представляет собой гомотримерный белок. Взаимодействие TNF с клеткой-мишенью осуществляется через специфические мембранные рецепторы, главным образом рецептор массой 55 кДа (TNF-R55, или TNFR1) и рецептор массой 75 кДа (TNF-R75, или TNFR2). В настоящей работе основное внимание уделено молекулярному комплексообразованию TNF $\beta$  (лимфотоксина) с рецептором TNF-R55, поскольку именно его кристаллическая структура была детально охарактеризована методом рентгеноструктурного анализа и служит основой для количественного анализа межмолекулярных взаимодействий [1].

В рассматриваемом образующемся комплексе лигандом является тример TNF $\beta$ , а рецептором – внеклеточный домен TNF-R55. Структурные данные показывают, что одна молекула тримерного TNF $\beta$  симметрично связывает три молекулы рецептора, при этом каждый рецептор взаимодействует с двумя соседними субъединицами лиганда. Такое пространственное расположение создаёт три эквивалентных сайта связывания и приводит к кластеризации рецепторов на поверхности клетки, что рассматривается как ключевой механизм активации сигнального пути TNF.

Особый интерес для анализа межмолекулярного взаимодействия представляет интерфейс комплексообразования между TNF $\beta$  и TNF-R55 на уровне отдельных аминокислот. В работе Banneretal [2] этот интерфейс подробно охарактеризован с использованием изменений площади доступной растворителю поверхности при образовании комплекса. Эти данные наглядно представлены в виде диаграммы контактов аминокислот (рис. 1), которая отражает вклад отдельных остатков лиганда и рецептора в формирование комплекса.

Диаграмма связывания, приведённая на рисунке 1, используется в качестве исходной основы для проведения расчётов взаимодействий аминокислот между TNF $\beta$  и TNF-R55. Целью исследования является анализ механизма взаимодействия отдельных аминокислотных остатков и их влияние на общую стабильность комплекса и характер молекулярных контактов, что позволяет глубже понять молекулярные механизмы распознавания лиганда рецептором и активации сигнального каскада TNF.

Проанализируем межмолекулярное взаимодействие аминокислот внутри цепей и между ними в соответствии с приведенной диаграммой. Для оценки степени комплексообразования будем рассматривать водородные связи как один из основных показателей межмолекулярного взаимодействия. Классификация силы связей производилась по таблице 1, приведенной в [3].

## Классификация водородных связей.

	Энергия связи, ДН, ккал/моль	Длина водородного мостика, Rb, Å
Слабые	< 2,87	3,2 – 4,0
Средние	3,82 – 14,43	2,5 – 3,2
Сильные	14,34 – 28,65	2,2 – 2,5

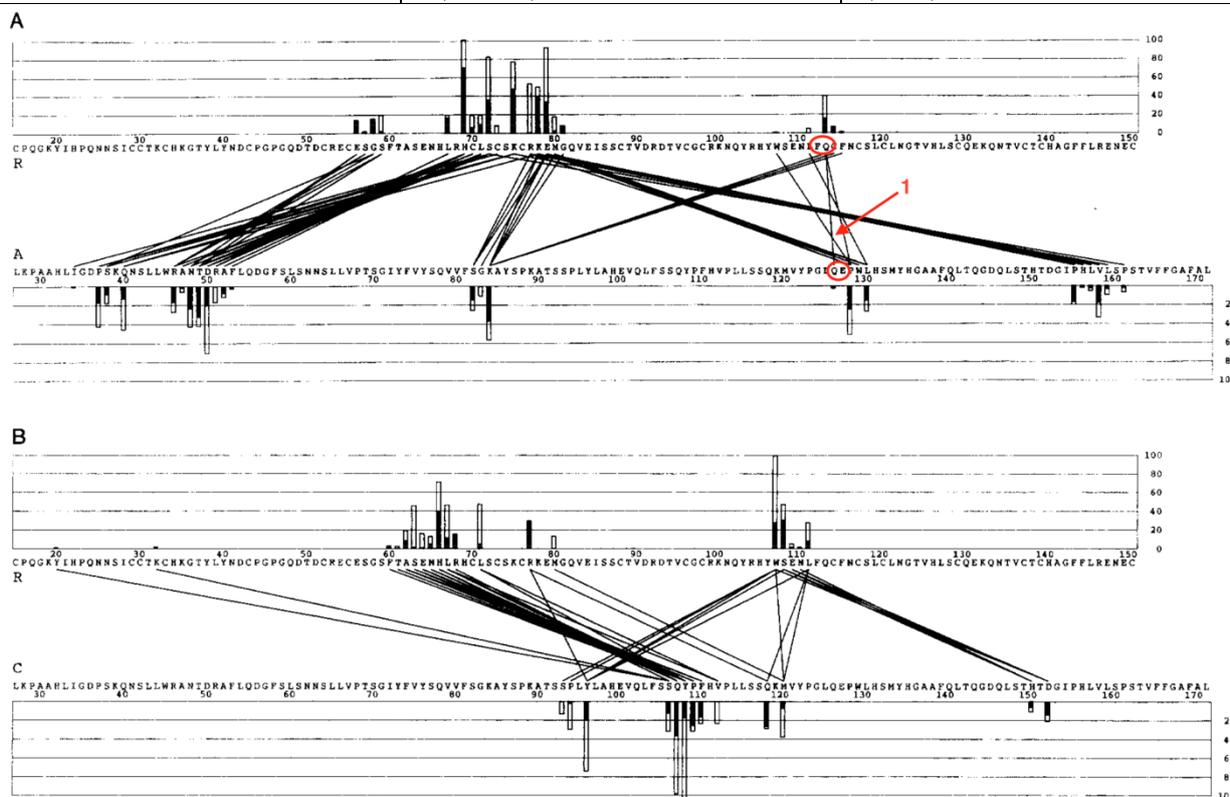


Рис. 1. Диаграмма связывания рецептора R и лиганда A (рис. А) и рецептора и лиганда С (рис. В). Красным обозначены рассматриваемые в работе участки цепей, связь между ними отмечена цифрой 1

Анализ механизмов комплексообразования аминокислот включает в себя экспериментальное измерение ИК спектров молекул и их комплексов и расчёт молекулярных структур и соответствующих им ИК спектров, на основе чего проводился анализ параметров образующихся водородных связей, сила которых является основным критерием степени комплексообразования. Расчёты выполнялись на основе метода теории функционала плотности (ТФП) с использованием функционала B3LYP и базисного набора 6-31G(d) в программных пакетах Gaussian и Orca. Для визуализации молекулярных структур использовались программы Avogadro и GaussView. Энергия водородных связей рассчитывалась с использованием программного обеспечения Gaussian и эмпирической формулы Иогансена [4]:

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

$\Delta \nu$  – величина сдвига частоты для валентных колебаний связей O-H.

Экспериментальные спектры поглощения регистрировались на ИК Фурье спектрометре Bruker Invenio R, оснащённом НПВО-приставкой с алмазным элементом, в диапазоне от  $400 \text{ см}^{-1}$  до  $4000 \text{ см}^{-1}$ , с разрешением  $2 \text{ см}^{-1}$ . Схема эксперимента заключалась в следующем: порошок синтезированных аминокислот или их комплексов помещался на алмазный кристалл НПВО-приставки ИК спектрометра. Далее проводилась регистрация спектра. Дополнительной обработки спектров не проводилось. Экспериментальные образцы смесей готовились, исходя из соотношения молярных масс 1:1, и были получены из растворов методом центрифугирования с последующей лиофильной сушкой.

В качестве примера и иллюстрации методики исследования межмолекулярного взаимодействия рассмотрим пары аминокислот: фенилаланин(F)-глутамин(Q) (рис. 2а), принадлежащие аминокислотной цепи рецептора TNF-R55, и глутамин(Q)-глутаминовая кислота(E) (рис. 2б), принадлежащие лиганду TNF $\beta$ , в соответствии с диаграммой, приведенной на рисунке 1.

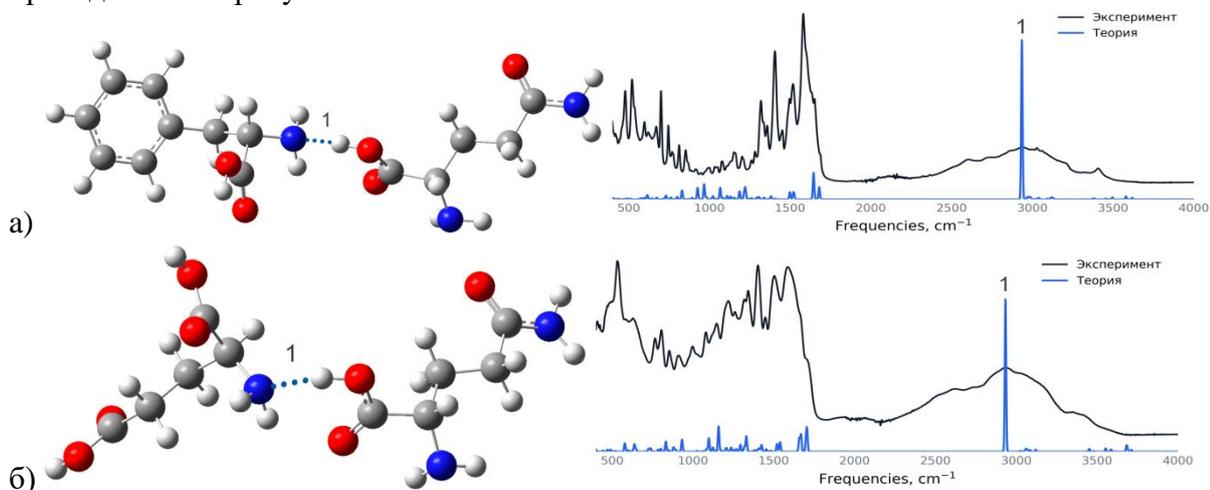


Рис. 2. Рассчитанные структуры и рассчитанные и экспериментальные ИК-спектры участков аминокислотных цепей фенилаланин(F)-глутамин(Q) (а) и глутамин(Q)-глутаминовая кислота(E) (б). Экспериментальный спектр построен черным цветом, а теоретический – синим. Цифрами обозначены образовавшиеся водородные связи и соответствующие им спектральные пики

В каждой паре аминокислот образовалось по одной водородной связи. Эти связи на структурах и соответствующие им пики на ИК-спектрах обозначены цифрой 1. В комплексе фенилаланин-глутамин колебание водородной связи проявляется на частоте 2860  $\text{cm}^{-1}$ , а в комплексе глутамин-глутаминовая кислота – на частоте 2786  $\text{cm}^{-1}$ . Далее для определения влияния участков аминокислотных цепей друг на друга будем рассматривать изменение параметров этих связей.

Рассмотрим взаимодействие между получившимися цепями в соответствии с диаграммой (рис. 3).

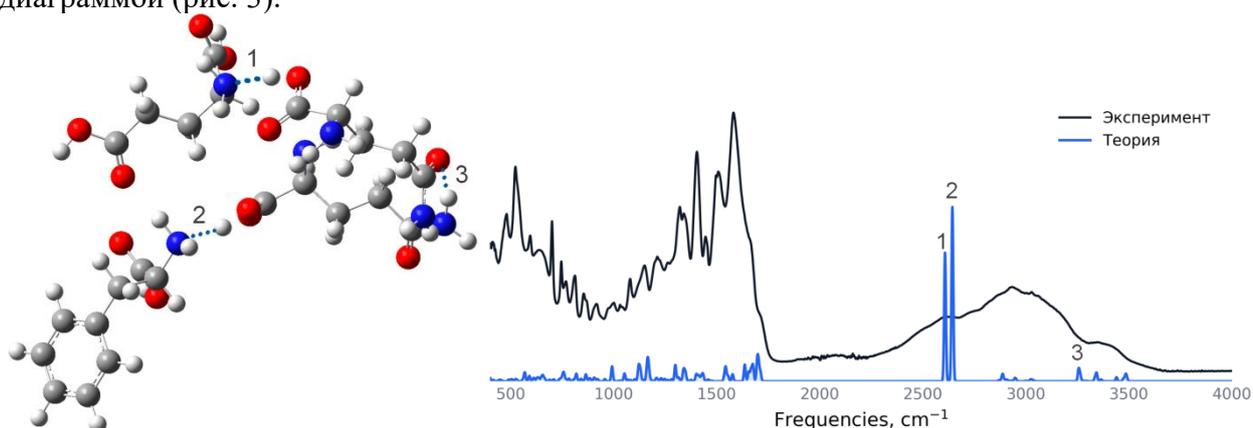


Рис. 3. Рассчитанная структура а также экспериментальный и рассчитанный ИК-спектры молекулярного комплекса фенилаланин(F)-глутамин(Q)+глутамин(Q)-глутаминовая кислота(E). Экспериментальный спектр построен черным цветом, а теоретический – синим. Цифрами обозначены образовавшиеся водородные связи и соответствующие им спектральные пики

В полученном комплексе образовались три водородные связи. Связи 1 и 2 – это связи внутри фрагментов аминокислотных цепей глутамин(Q)-глутаминовая кислота(E) и фенилаланин(F)-глутамин(Q) соответственно, которые были отдельно рассмотрены ранее. Соответствующие им спектральные пики сместились влево – с 2860 см<sup>-1</sup> на 2655 см<sup>-1</sup> и с 278 см<sup>-1</sup> на 2619 см<sup>-1</sup>. Энергия связи возросла с 7.3 ккал/моль до 8.5 ккал/моль и с 7.8 ккал/моль до 8.7 ккал/моль. Это говорит о существенном усилении связывания внутри цепи.

Связь 3 – это связь между цепями, обозначенная цифрой 1 на диаграмме (рисунок 1). Ее частотный сдвиг составил 138 см<sup>-1</sup>, а энергия связи равна 3 ккал/моль, что говорит о значительно меньшей силе взаимодействия, чем внутри цепей. Интенсивность связи также ниже – 210 км/моль. Учитывая длину водородного мостика в 3.02 Å, эту связь можно отнести к средним близким к слабым.

Параметры образующихся водородных связей приведены в таблице 2.

Таблица 2

Параметры водородных связей

Комплекс	Тип связи	Длина Н-связи R, Å	Длина водородного мостика R <sub>b</sub> , Å	Частота $\nu$ , см <sup>-1</sup>	Частотный сдвиг $\Delta\nu$ , см <sup>-1</sup>	Энергия связи $\Delta H$ , ккал/моль	Интенсивность I <sub>IR</sub> , км/моль
<b>F-Q</b>	O-H...N	1.76	2.77	2860	636	7.3	2584
<b>Q-E</b>	O-H...N	1.73	2.75	2786	710	7.8	2227
<b>F-Q+Q-E(1)</b>	O-H...N	1.69	2.72	2619	877	8.7	2277
<b>F-Q+Q-E(2)</b>	O-H...N	1.70	2.72	2655	841	8.5	3091
<b>F-Q+Q-E(3)</b>	N-H...O	2.00	3.02	3271	138	3.0	210

Как видно из таблицы 2, в комплексе фенилаланин(F)-глутамин(Q)+глутамин(Q)-глутаминовая кислота(E) силы связей внутри цепей (обозначены в таблице как F-Q+Q-E(1) – связь между фенилаланином(F) и глутамином(Q) и F-Q+Q-E(2) – связь между глутамином(Q) и глутаминовой кислотой(E)) возросли до средних близких к сильным, а связь между цепями (в таблице 3 она обозначена как F-Q+Q-E(3)) значительно слабее, ее можно отнести к средним близким к слабым. Это обусловлено тем, что водородные связи между отдельными аминокислотами устанавливаются на основе связи азота с –ОН группой, в то время как связь между аминокислотными парами возникает за счёт связи –NH группы с кислородом, и эта связь намного слабее. Полученный результат говорит о том, что комплексообразование внутри цепей рецептора и лиганда фактора некроза опухоли существенно выше, чем между цепями. Об этом свидетельствуют данные по всем анализируемым молекулярным комплексам пар аминокислот, образующимся в результате взаимодействия лиганда фактора некроза опухоли TNF $\beta$  (лимфотоксина) с рецептором TNF-R55.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-22-00258, <https://rscf.ru/project/25-22-00258/>*

*Часть экспериментальных результатов, использованных в настоящей работе, получена с помощью ИК Фурье-спектрометра, закупленного по Программе развития МГУ (Соглашение № 65 от 04.10.2021)*

1. Aggarwal B. Signalling pathways of the TNF superfamily: A double-edged sword // Nature Reviews Immunology. 2003. V.3 P.745–756.
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 beta complex: implications for TNF receptor activation // Cell. 1993. V.73(3). P.431 – 457.
3. Steed J.W., Atwood J.L. Supramolecular Chemistry // John Wiley & Sons. 2013. 479 p.
4. Иогансен А.В. Водородная связь // Наука, М. 1981. 155 с.

# МЕХАНИЗМ КАРБОКАТАЛИЗА НА ГРАФЕНЕ: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ

Оськин П.В., Дмитриева Е.Д.

Тульский государственный университет

Карбокатализ, представляет собой динамично развивающуюся научную область [1]. Благодаря уникальному сочетанию развитой поверхности, высокой адсорбционной ёмкости и собственной каталитической активности, углеродные наноматериалы (УНМ) выступают эффективными катализаторами для широкого спектра химических превращений. Особую актуальность приобретает каталитическое окисление органических субстратов, в частности ароматических аминов. Исследование механизмов данного процесса имеет важное значение для решения двух прикладных задач. Во-первых, оно открывает пути для создания высокоэффективных технологий очистки сточных вод. Во-вторых, оно лежит в основе рационального дизайна композитных материалов на основе проводящих полимеров, наполненных УНМ. Стандартный метод синтеза таких композитов – полимеризация мономеров непосредственно в присутствии наноматериалов, где УНМ зачастую проявляют выраженный каталитический эффект [2]. Поскольку иницирующей стадией образования проводящих полимеров является окисление ароматических аминов, глубокое изучение каталитических механизмов этой реакции на поверхности УНМ является фундаментальной основой. Установление указанных механизмов позволит перейти к контролируемому синтезу композитов с программируемой архитектурой и, как следствие, заданными функциональными свойствами. Решение этой задачи имеет принципиальное значение для развития современного материаловедения, энергетики и экологических технологий.

Для квантово-химического моделирования использовали программы MOPACv23.1.2и xTB v.6.7.1. С помощью программы MOPAC выполняли вычисления с использованием методов: AM1, PM3, PM6, PM7, MNDO, MNDO-d, PM6-D3, PM6-DH2, PM6-DH2X, PM6-D3H4, PM6-D3H4X. Для повышения точности расчетов использовали ключевые слова GNORM=0.01 и RELSCF=10<sup>-7</sup>. При выполнении расчетов в программном пакете xTB использовали метод GFN2-xTB с указанием флага --optextreme для геометрической оптимизации с максимально строгими критериями сходимости ( $E_{conv} \leq 5 \times 10^{-8} \text{ Eh}$ ,  $G_{conv} \leq 5 \times 10^{-5} \text{ Eh/\AA}$ ). Для верификации достижения истинных минимумов на потенциальной энергетической поверхности для всех структур рассчитывали колебательные спектры и контролировали отсутствие мнимых частот.

В данной работе в качестве дескрипторов скорости окисления ароматических аминов использовали энтальпию следующих двух реакций (рис. 1):

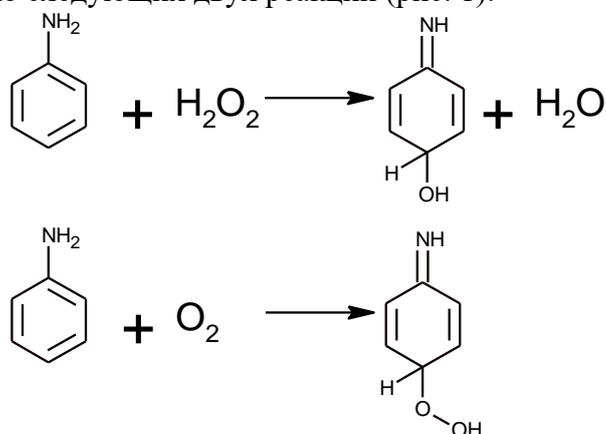


Рис. 1. Химические реакции, энтальпию которых использовали в качестве дескриптора окисляемости ароматических аминов

С целью выявления влияния графенового листа на окисляемость аминов рассчитывали энтальпию данных реакций в присутствии и отсутствии графенового листа. Для выбора оптимального метода прогнозирования сравнивали расчётные и экспериментальные значения констант скорости окисления ароматических аминов различными окислителями (табл. 1).

Таблица 1

Наборы экспериментальных констант скорости окисления ароматических аминов, используемые для выбора метода моделирования (n – количество структур в наборе)

Набор данных	n	Лит.
Константы скорости окисления ароматических аминов карбонат-радикалом	16	[3]
Константы скорости окисления ароматических аминов пероксодисульфатом	4	[1][4]
Константы скорости окисления ароматических аминов оксидом марганца (IV)	10	[2][5]
Константы скорости окисления ароматических аминов пероксиуксусной кислотой	4	[3][2][6]

Для оценки точности моделирования сравнивали результаты расчетов с экспериментальными данными с использованием среднего коэффициента корреляции ( $R_{avr}$ ) в качестве дескриптора.  $R_{avr}$  рассчитывали в соответствии с уравнением:

$$R_{avr} = \frac{\sum_{i=1}^n R_i}{n}$$

где  $R_i$  – коэффициент корреляции Пирсона с  $i$ -той выборкой репрезентативных данных,  $n$  – число выборок репрезентативных данных. Значение доверительной вероятности в работе принимали за 0,95.

Структуры ароматических аминов, использованные в работе при выборе метода представлены на рисунке 2. В качестве модели графенового листа использовали бициркумкоронен.

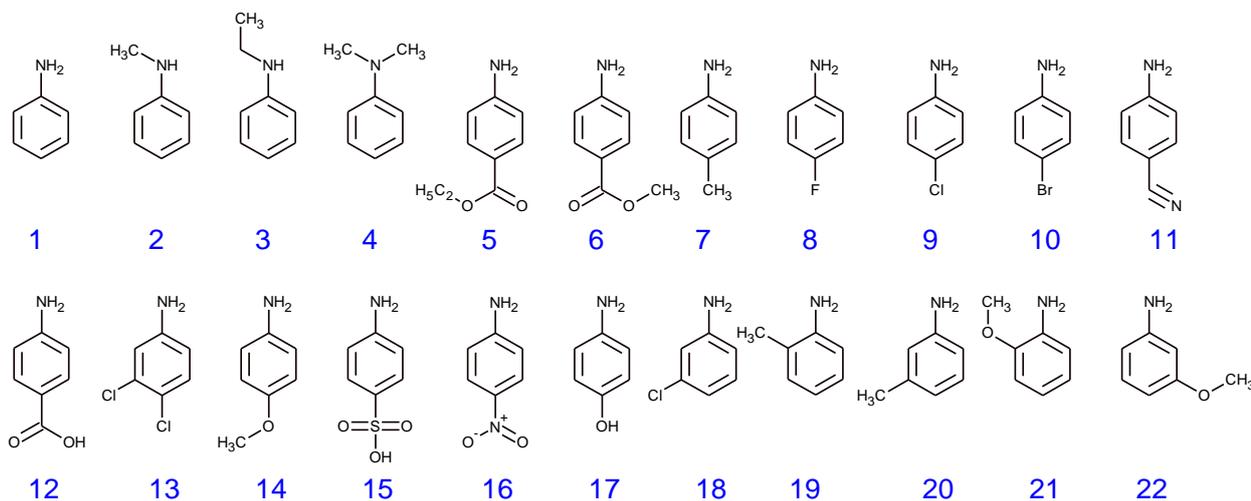


Рис. 2. Структуры ароматических аминов, использованных в работе при выборе метода моделирования

Молекулярные структуры ароматических аминов для исследования загружены из базы данных PubChem. Для построения структуры промежуточных продуктов окисления ароматических аминов и предварительной оптимизации всех молекулярных структур использовали метод молекулярной механики (силовое поле MMFF94, 1000 шагов) в программе Avogadro v. 1.2.0.

Для корректного выбора репрезентативных данных необходимо оценить точность экспериментальных измерений. Для этого анализировали корреляции между указанными в таблице 2 выборками. Средний коэффициент корреляции между этими выборками составил 0,99, что свидетельствует о высокой точности используемых наборов экспериментальных данных.

Таблица 2

Средние коэффициенты корреляции между вычислительными дескрипторами и экспериментальными константами скорости окисления ароматических аминов для оптимального прогностического метода

Дескриптор	$R_{avg}$	Лучший метод
$\Delta H_{H_2O_2}$	0.89	PM6-DH2X
$\Delta H_{O_2}$	0.88	PM6-DH2X

Показано, что наивысшая прогностическая точность достигается при использовании метода PM6-DH2X для расчета обоих ключевых дескрипторов; на основании этого для последующего моделирования был выбран именно этот вычислительный подход.

Наличие каталитической активности графена в реакции окисления ароматических аминов подтверждается значительным снижением энтальпии рассматриваемых процессов в его присутствии (рис. 1). Анализ заселённости орбиталей по Малликену и распределения электростатического потенциала позволил установить, что каталитический эффект обусловлен стабилизацией переходного состояния за счёт образования с графеном комплекса с переносом заряда.

Выявлена стерическая природа влияния заместителей: для мета-замещенных анилинов наблюдается более существенное снижение энергии переходного состояния при его адсорбции на графене, что объясняется снижением стерических затруднений. При этом энтальпия стабилизации переходного состояния графеном не коррелирует с константами Гаммета, что указывает на отсутствие значимого влияния донорно-акцепторных свойств заместителей в ароматическом ядре на каталитическую эффективность графенового листа.

На основании квантово-химического моделирования методом PM6-DH2X установлено, что каталитическая активность графена в окислении ароматических аминов обусловлена стабилизацией переходного состояния за счет образования комплекса с переносом заряда. Влияние заместителей в субстрате имеет преимущественно стерическую, а не электронную природу.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания № FEWG-2024-0003*

1. Пенцак Е.О., Гордеев Е.Г., Анаников В.П. Карбокатализ: от тримеризации ацетилену к современному органическому синтезу. Обзор // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. 2020. Т. 492. №. 1. С. 70-103.
2. Рухов А.В. и др. Механизм модифицирования карбоксилированных углеродных нанотрубок полианилином // Физика и технология наноматериалов и структур. 2017. С. 133-137.
3. Zhang G. et al. Prediction of free radical reactions toward organic pollutants with easily accessible molecular descriptors // Chemosphere. 2024. Т. 346. С. 140660.
4. Su H. et al. Mechanistic inference on the reaction kinetics of phenols and anilines in carbon nanotubes-activated peroxydisulfate systems: pp-LFERs and QSARs analyses // Chemical Engineering Journal. 2020. Т. 385. С. 123923.
5. Salter-Blanc A.J. et al. Structure–activity relationships for rates of aromatic amine oxidation by manganese dioxide // Environmental science & technology. 2016. Т. 50. №. 10, С. 5094-5102.
6. Ibne-Rasa K.M., Edwards J.O. The mechanism of the oxidation of some aromatic amines by peroxyacetic acid // Journal of the American Chemical Society. 1962. Т. 84. №. 5. С. 763-768.

# КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЁТЫ ПРОИЗВОДНЫХ МАЛЕИМИДА: СТРУКТУРА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

Панов А.А.

Научно-исследовательский институт по изысканию новых антибиотиков им. Г.Ф. Гаузе

Производные малеимида находят применение в качестве компонентов полимеров и органических полупроводников [1], катализаторов [2], красителей [3], как ингибиторы протеинкиназ [4] и соединения с антибактериальной и антифунгальной активностью [5–6]. Однако особенности пространственного строения и реакционной способности в этом классе соединений изучались мало. В частности, в ряду производных гидроксималеимида имеет место кето-енольная таутомерия. Расчёты показывают, что такие соединения могут существовать в виде обоих таутомеров, однако енольная форма более предпочтительна. Разница энергий зависит от заместителей и полярности растворителя и составляет 16-60 кДж/моль [7].

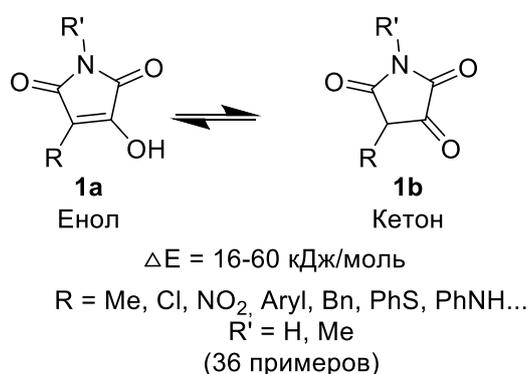


Рис. 1. Таутомерные формы 3-гидроксималеимидов

Производные малеимида, содержащие метиленовый фрагмент в одном из заместителей, могут изомеризоваться в производные итаконимида (метиленсукцинимид) под действием оснований. При этом наиболее предпочтительная форма зависит от заместителей и условий среды; равновесие может сдвигаться как в сторону «итаконимидной», так и «малеимидной» формы [8]. В некоторых случаях близость энергий изомеров может усложнять изучение структуры или биологической активности соединений, поэтому предварительные расчеты могут помочь в отборе наиболее перспективных структур.

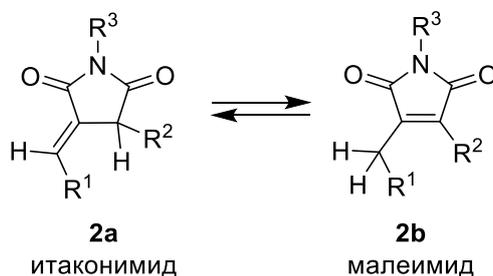


Рис. 2. Структуры изомерных производных малеимида **2a** и итаконимида **2b**

Аннелированные производные малеимида представляют интерес как ингибиторы протеинкиназ, ингибиторы топоизомеразы и противоопухолевые препараты. До сих пор вопрос их пространственного строения не изучался подробно. Описаны синтезы аналогов аркириафлавина (**3**, рис. 3), содержащих семичленный цикл. Структура **4** изучалась квантовохимическими методами; её форму описывали как подобную бабочке, в растворе наблюдалась быстрая инверсия хиральности [9]. С другой стороны, кето-производное **5** представляет из себя практически плоскую молекулу.

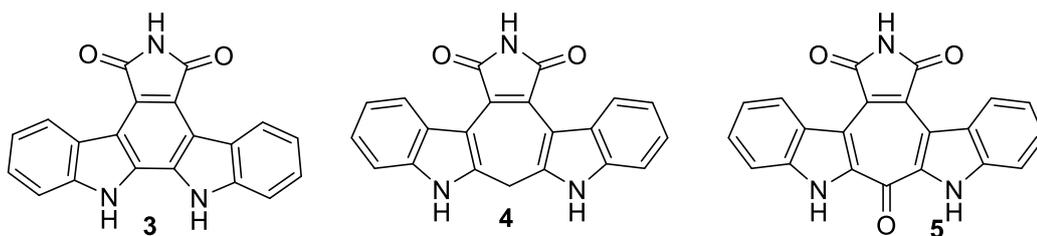


Рис. 3. Структуры конденсированных малеимидов: аркириафлавина А (3), гомоаркириафлавина 4 и кето-производного 5

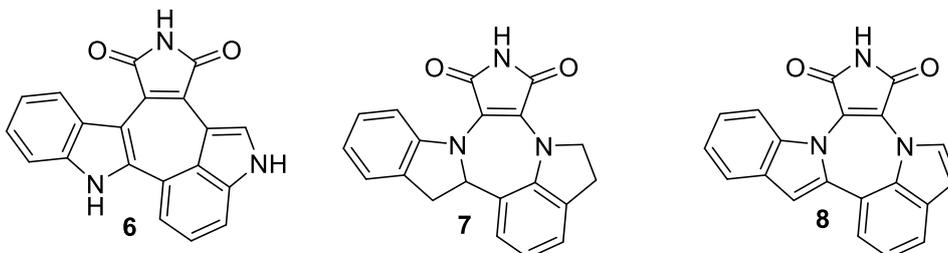


Рис. 4. Структура аркириацианина А (6) и diazepинов, аннелированных с малеимидным и индольными циклами 7,8

Квантово-химическими методами рассмотрены молекулы аннелированных малеимидов 6-8 (рис. 4) и изучены причины, приводящие к формированию плоской или неплоской структуры. В случаях, когда молекула не является плоской, необходимо исследование барьера инверсии, поскольку существование изомеров может значительно усложнить изучение подобных соединений.

1. Cappuccino C., Catalano L., Marin F., Dushaq G., Raj G., Rasras M., Rezgui R., Zambianchi M., Melucci M., Naumov P., Maini L. Structure–Mechanical Relationships in Polymorphs of an Organic Semiconductor (C4-NT3N) // *Cryst. Growth Des.* 2020. 20. 884–891. doi 10.1021/acs.cgd.9b01281
2. Chen K., Xie H., Jiang K., Mao J. Theoretical study on the catalytic reactivity of N-hydroxyphthalimide tuned by different heterocyclic substitutions on its phenyl ring for aerobic oxidation // *Chem. Phys. Lett.* 2016. 657, 135–141. doi 10.1016/j.cplett.2016.05.069
3. Imoto H., Fujii R., Naka K. 3,4-Diaminomaleimide Dyes – Simple Luminophores with Efficient Orange-Red Emission in the Solid State // *Eur. J. Org. Chem.* 2018. 837–843. doi 10.1002/ejoc.201701479
4. Panov A.A., Lakatosh S.A., Kubbutat M.H.G., Totzke F., Schechtel K., Dezhenkova L.G. New 3,4-bis(indol-1-yl)maleimides as protein kinase inhibitors // *Chem. Het. Compd.* 2019. Т. 55, № 11. С.1050-1059.
5. Panov A.A., Lavrenov S.N., Simonov A.Y., Mirchink E.P., Isakova E.B., Trenin A.S. Synthesis and antimicrobial activity of 3,4-bis(arylthio)maleimides // *J. Ant.* 2019. Т. 72, № 2. С.122-124.
6. Симонов А.Ю., Панов А.А., Тренин А.С., Королёв А.М., Лавренов С.Н. Разработка оптимальной схемы синтеза новых антибактериальных веществ с фрагментом трис(1-алкилиндол-3-ил)метилия // *Хим. Фарм. Ж.* 2020. Т. 54, № 12. С. 33-38.
7. Панов А.А. Квантово-химическое исследование кето-енольной таутомерии и электрофильности производных гидроксималеимида // *Доклады РАН. Химия, науки о материалах.* 2023. Т. 508. № 1. С. 111-116.
8. Панов А.А. Квантово-химическое исследование энергий изомерных производных малеимида и итаконимида // *Журн. Физ. Хим.* 2025. Т. 99, № 4. С. 605-610.
9. Mahboobi S., Burgemeister T., Dove S., Kuhr S., Popp A., Homoarcyriaflavin: Synthesis of Ring-Expanded Arcyriaflavin Analogues // *J. Org. Chem.* 1999, 64, 22, 8130–8137.

# КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СБОРКИ ПИРРОЛОВ ИЗ *N*-АЛЛИЛИМИНОВ И АРИЛАЦЕТИЛЕНОВ В СУПЕРОСНОВНОЙ СРЕДЕ <sup>t</sup>BuOK/DMSO

Парахина П.Б., Орел В.Б.

Иркутский государственный университет

В рамках метода B2PLYP(D3)/6-311+G\*\*//B3LYP/6-31+G\* + РСМ была исследована реакция образования 3-бензил-2-этил-5-фенилпиррола из *N*-аллилкетимина и фенилацетилена в суперосновной среде <sup>t</sup>BuOK/DMSO.

Под действием супероснования исходный *N*-аллилкетимин (**1**) может переходить в более устойчивые таутомерные формы (рис. 1). На рисунке 1 и далее на рисунках 2, 3, 4 значения  $\Delta G$  даны в ккал/моль.

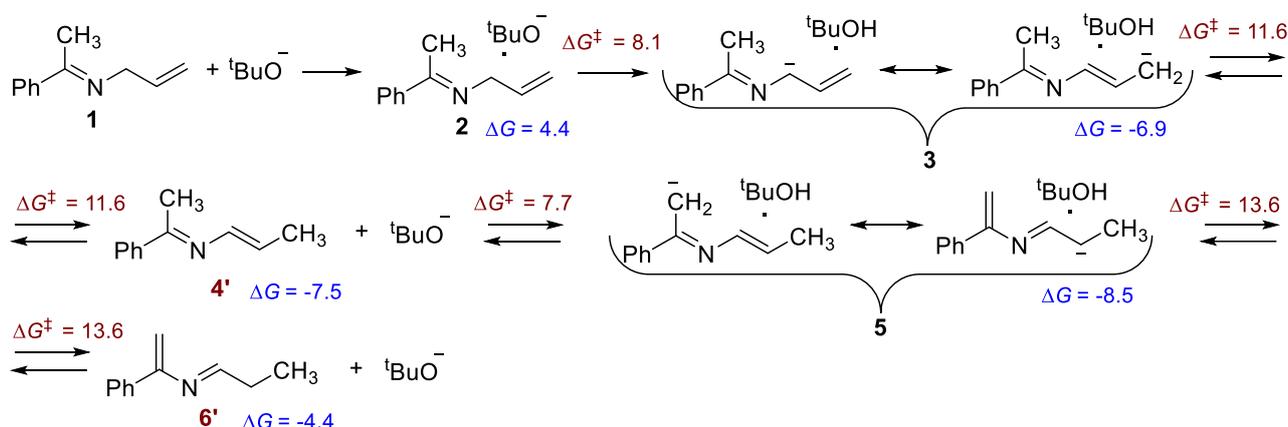


Рис. 1. Таутомерные превращения *N*-аллилкетимина

Первоначально молекула *N*-аллил-1-фенилэтанаминина **1** образует с *tert*-бутилат-ионом комплекс **2** с повышением свободной энергии  $\Delta G = 4.4$  ккал/моль. Из комплекса **2** *N*-аллилкетимин превращается в 2-азадиен **4'** и *N*-винилальдимин **6'** с небольшими активационными барьерами  $\Delta G^{\ddagger}_{2 \rightarrow 3} = 8.1$  ккал/моль,  $\Delta G^{\ddagger}_{3 \rightarrow 4'} = 11.6$  ккал/моль,  $\Delta G^{\ddagger}_{4' \rightarrow 5} = 7.7$  ккал/моль и  $\Delta G^{\ddagger}_{5 \rightarrow 6'} = 13.6$  ккал/моль (рис. 1). В результате возникает подвижное равновесие между 2-азадиеном **4'**, *N*-винилальдимином **6'** и промежуточными комплексами карбанионов с *tert*-бутанолом **3** и **5**, в котором преобладает комплекс аниона *N*-винилальдимина **5** (79.8 % в смеси). При обработке реакционной системы водой карбанионы в комплексах **3** и **5** будут превращаться в термодинамически наиболее выгодный нейтральный 2-азадиен **4'**, который был выделен в условиях эксперимента [1]. Возникшее равновесие приводит к возможности участия любой из таутомерных форм **3**, **4'**, **5** или **6'** в дальнейших превращениях, при этом как показано на рисунке 2, к образованию целевого пиррола могут приводить (i) винилирование аниона *N*-аллилкетимина **3** и (ii) этинирование альдимина **6** (аза-реакция Фаворского).

По механизму i комплекс аниона *N*-аллилкетимина **3** образует с молекулой фенилацетилена предреакционный комплекс **7**, в котором с активационным барьером  $\Delta G^{\ddagger} = 12.7$  ккал/моль карбанион *N*-аллилкетимина атакует тройную связь молекулы фенилацетилена с образованием комплекса аниона азатриена **8** (рис. 2). Азатриен в комплексе **8** в результате нескольких прототропных перегруппировок превращается в другой более стабильный азатриен в комплексе **9** с наибольшим активационным барьером  $\Delta G^{\ddagger}_{8 \rightarrow 9} = 12.8$  ккал/моль. Отметим, что азатриен **9** был выделен в условиях эксперимента [1]. Далее азатриен в комплексе **9** депротонируется в более стабильную карбанионную форму и в результате внутримолекулярного присоединения по двойной С=С связи циклизуется с активационным барьером  $\Delta G^{\ddagger} = 16.8$  ккал/моль в пирролин в комплексе **10**. На

заключительном этапе сборки происходит изомеризация пирролина (рис.3) которая приводит к образованию свободного пиррола **21** и регенерации супероснования  $t\text{BuO}^-$ . Стадия изомеризации оказывается лимитирующей на пути сборки пиррола по механизму **i**, и из нескольких рассмотренных путей наименьшим активационным барьером  $\Delta G^\ddagger = 19.1$  ккал/моль характеризуется последовательность превращений через образование промежуточного этильного карбаниона NH-пиррола (рис. 3).

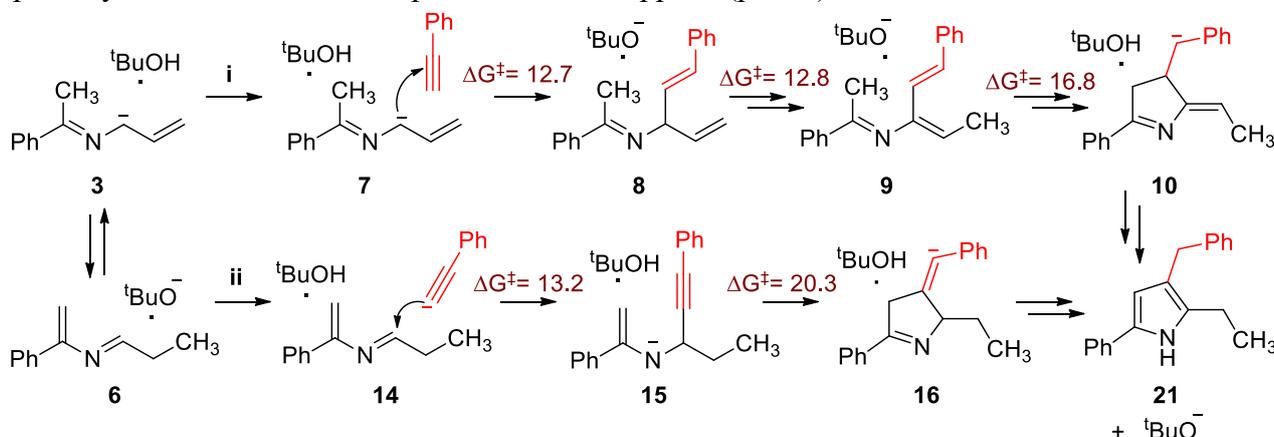


Рис. 2. Пути образования пиррола

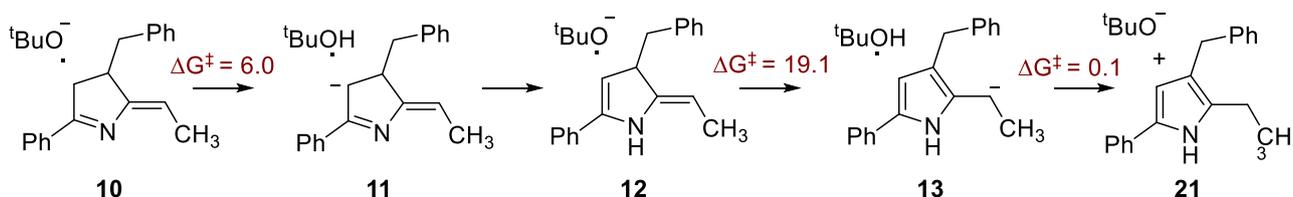


Рис. 3. Изомеризация пирролина в пиррол

На пути **ii** (рис.2) сборка пиррола запускается реакцией этинилирования нейтрального альдимида **6'** фенилэтинид-ионом, который легко образуется в суперосновных условиях. Этинилирование приводит к комплексу *N*-аниона пропаргиламина **15** и связано с энергией активации  $\Delta G^\ddagger = 13.2$  ккал/моль. Комплекс **15** далее циклизуется в комплекс аниона дигидропиррола **16** с активационным барьером  $\Delta G^\ddagger = 20.3$  ккал/моль (рис. 2), либо предварительно изомеризуется (через имин **17a** или енамин **17b**) в алленовую форму, которая затем циклизуется с образованием пиррола (рис. 4).

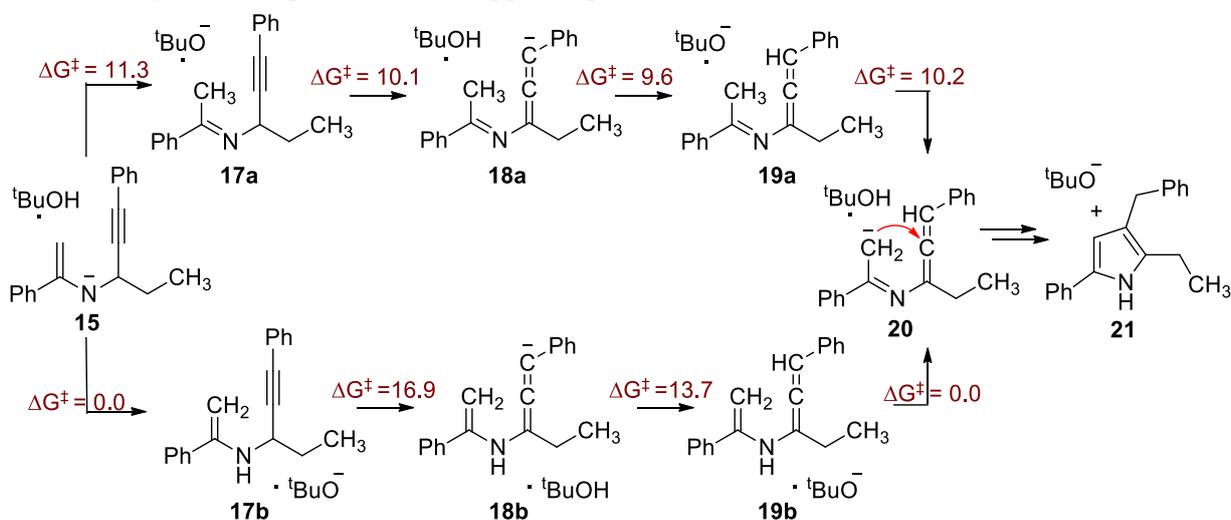


Рис. 4. Пути изомеризации *N*-аниона пропаргиламина с последующей циклизацией в пиррол

Протонирование атома азота (**15**→**17b**) происходит без активационного барьера с повышением энергии на  $\Delta G = 6.1$  ккал/моль, тогда как протонирование карбанионного центра связано с барьером  $\Delta G^\ddagger_{15 \rightarrow 17a} = 11.3$  ккал/моль и повышением энергии на  $\Delta G = 6.4$  ккал/моль. Несмотря на кинетическую и термодинамическую выгоду образования комплекса енамина **17b**, его дальнейшая пропин-алленовая изомеризация кинетически менее предпочтительна  $\Delta \Delta G^\ddagger = 6.8$  ккал/моль, чем изомеризация имида **17a**. Дальнейшее депротонирование метильной группы имида ( $\Delta G_{19a \rightarrow 20} = 10.2$  ккал/моль) и NH-группы енамина ( $\Delta G_{19b \rightarrow 20} = 0.0$  ккал/моль) приводят к карбаниону алленилимина в комплексе **20**. Далее в комплексе **20** происходит циклизация аниона алленилимина и осуществляется ряд прототропных перегруппировок которые приводят к образованию свободного пиррола **21** и регенерации супероснования  $t\text{BuO}^-$ . В результате, кинетически более выгодный маршрут включает пропин-алленовую изомеризацию, а затем циклизацию карбаниона алленилимина. Лимитирующей стадией  $\Delta G^\ddagger = 13.6$  ккал/моль на пути сборки пиррола по механизму **ii** является образование исходного альдимида **6'** в результате протонирования аниона альдимида **5** молекулой *трет*-бутанола (см. рис. 1, рис. 5). Невысокий активационный барьер объясняет образование пиррола уже при комнатной температуре [1].

Используя оценки активационных барьеров и их связь со скоростью реакции через уравнение Эйринга-Поляни  $k(T) = (k_B T/h) \exp(-\Delta G^\ddagger/RT)$ , были смоделированы кинетические кривые образования пиррола по механизмам **i** и **ii** в программе KINET [2] (рис. 5).

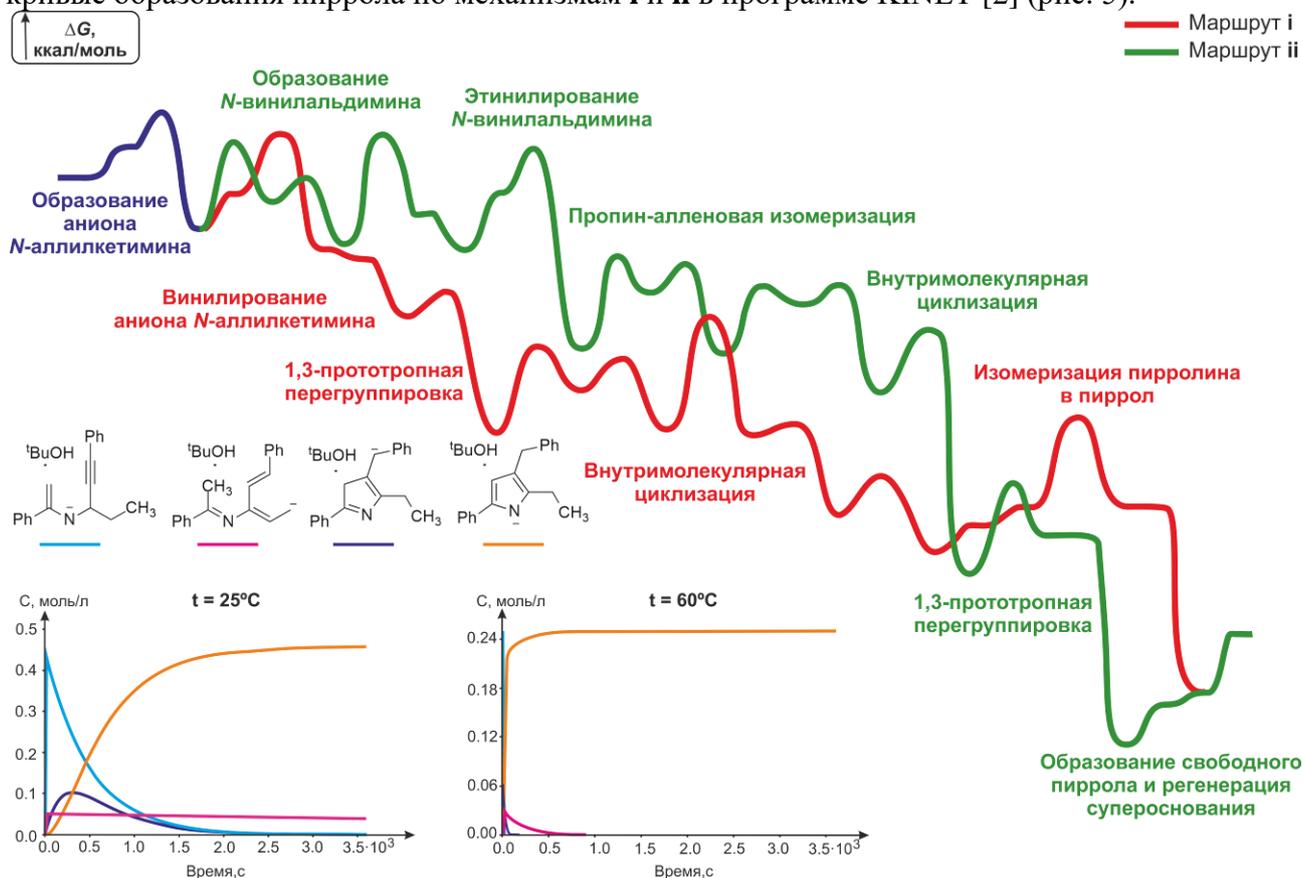


Рис. 5. Реакционные профили сборки пиррола и кинетические кривые

При комнатной температуре сборка пиррола осуществляется преимущественно по маршруту **ii**, через образование аниона пропаргиламина. Маршрут **i** при комнатной температуре оказывается кинетически затрудненным и приводит к накоплению в реакционной смеси наблюдаемого в эксперименте азатриена [1], который очень медленно превращается в целевой продукт, что ограничивает выходы пиррола до 39%. Повышение температуры до 60°C активует оба маршрута образования пиррола, азатриен не

накапливается, а достаточно быстро расходуется на образование пиррола, что приводит к увеличению выхода до 55%.

Таким образом, результаты наших расчетов показывают, что сборка пиррола осуществляется как через винилирование аниона *N*-аллилкетимина, так и через этилирование альдимины, это объясняет экспериментальное выделение азадиена и азатриена – интермедиатов обоих маршрутов.

*Работа выполнена в рамках задания Минобрнауки РФ FZZE-2024-0002.*

1. Bidusenko I.A. et al. Base-Mediated Synthesis of Polysubstituted Pyrroles from *N*-Allyl Ketimines and Alkynes: Interplay of Carbanions // *Org. Lett.* 2025. Vol. 27, № 21. P. 5521–5525.
2. Abramenzov A.V. Kinet for Windows version 0.8. 2012.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И ИК СПЕКТРОВ ХРОМЕНОПИРИДИНОВ, РЕАЛИЗОВАННЫХ В ВИДЕ ТАУТОМЕРНЫХ СМЕСЕЙ

Ивлиева (Перетокина) И.В., Мещерякова А.А., Бабков Л.М., Сорокин В.В.

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

Производные хроменопиридина обладают широким спектром биологической активности [1–5], включая противоопухолевую [3], антибактериальную [4, 5], противогрибковую [5], являются аденозиновыми рецепторами [6]. Также гибридные конденсированные производные хромена представляют большой интерес в фундаментальных исследованиях по органической химии, в частности, для синтеза на их основе различных конденсированных полигетероциклических систем [2, 3, 6].

С целью дальнейшего изучения новых систем хроменового ряда нами были проведены реакции 2-(2-амино-6-*R*-3-циано-4Н-хромен-4-ил)малононитрила и амидацианоуксусной кислоты и получены хроменопиридины: таутомерная смесь 2-(4-амино-1-циано-5-имино-1,3,5,10b-тетрагидро-2Н-хромено[3,4-с]пиридин-2-илиден)-2-цианоацетамида (**1a**) и 2-циано-2-(4,5-диамино-1-циано-1,10b-дигидро-2Н-хромен[3,4-с]пиридин-2-илиден)ацетамида (**1b**) и таутомерная смесь 2-циано-2-(4,5-диамино-9-бром-1-циано-1,10b-дигидро-2Н-хромено[3,4-с]пиридин-2-илиден)ацетамида (**2a**) и 2-(5-амино-9-бром-1-циано-4-имино-1,3,4,10b-тетрагидро-2Н-хромено[3,4-с]пиридин-2-илиден)-2-цианоацетамида (**2b**).

На Фурье-спектрометре ФСМ 1201 (Россия) записаны ИК спектры смесей **1a** и **1b, 2a** и **2b** полученных соединений, запресованных в таблетках KBr.

Проведено моделирование геометрической структуры и ИК спектров соединений **1a, 1b, 2a** и **2b** методом теории функционала плотности B3LYP/6-31g(d) [7,8], реализованным в программном пакете GAUSSIAN'03 [9]. Геометрическое строение и значения некоторых длин связей приведены на рисунке 1 и в таблице. Они соответствуют общепринятым в структурной химии.

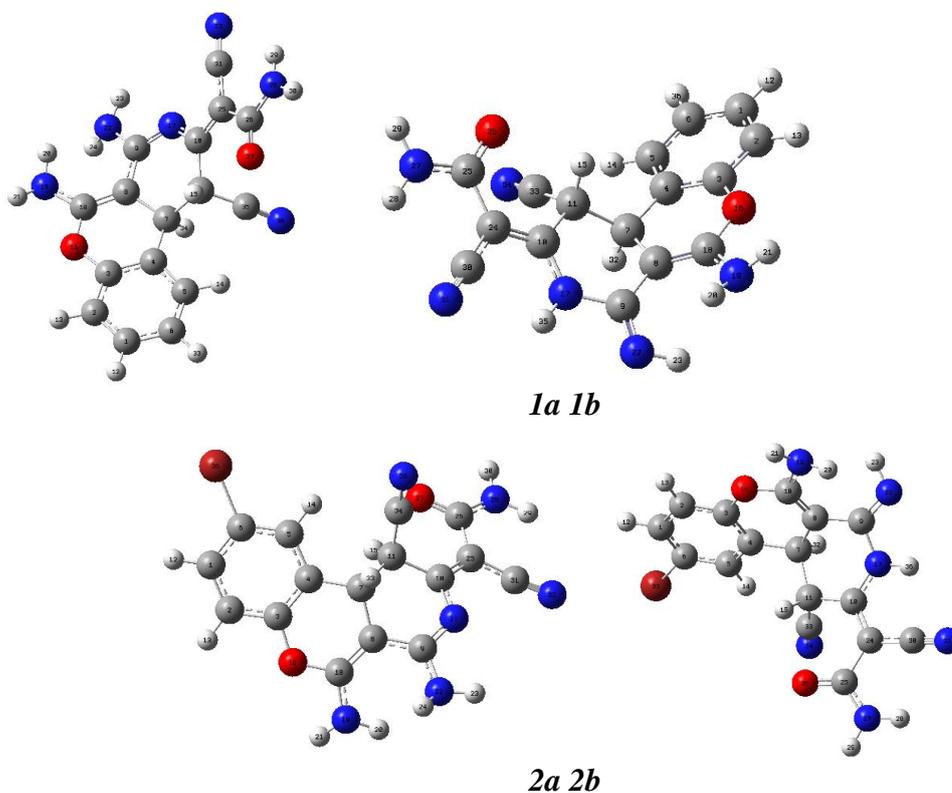


Рис. 1. Геометрическое строение молекул **1a, 1b, 2a, 2b**

Вычисленные геометрические параметры молекул *1a*, *1b*, *2a*, *2b*

<b>1a</b>		<b>1b</b>		<b>2a</b>		<b>2b</b>	
Связь	Длина, Å						
C18-N19	1,372	C18-N19	1,375	C18-N19	1,371	C18-N19	1,374
C9-N22	1,382	C9=N22	1,286	C9-N22	1,382	C9=N22	1,286
C10-N17	1,367	C10-N17	1,368	C10-N17	1,367	C10-N17	1,368
C26-N28	1,363	C25-N27	1,363	C26-N28	1,363	C25-N27	1,362
C9=N17	1,310	C9-N17	1,413	C9=N17	1,310	C9-N17	1,412
C35≡N36	1,161	C33≡N34	1,161	C35≡N36	1,161	C33≡N34	1,161
C31≡N32	1,166	C30≡N31	1,166	C31≡N32	1,166	C30≡N31	1,167
C3-O16	1,391	C3-O16	1,389	C3-O16	1,388	C3-O16	1,387
C18-O16	1,353	C18-O16	1,355	C18-O16	1,355	C18-O16	1,357
C26=O27	1,231	C25=O26	1,229	C26=O27	1,231	C25=O26	1,229

ИК спектры смеси соединений *1a* и *1b*, *2a* и *2b* рассчитаны в гармоническом приближении, масштабирование частот не проводилось. Измеренные спектры смесей и рассчитанные спектры соединений *1a* и *1b*, *2a* и *2b* приведены на рисунках 2 и 3. Дана интерпретация экспериментальных ИК спектров смесей, идентифицированы полосы соединений *1a* и *1b*, *2a* и *2b*.

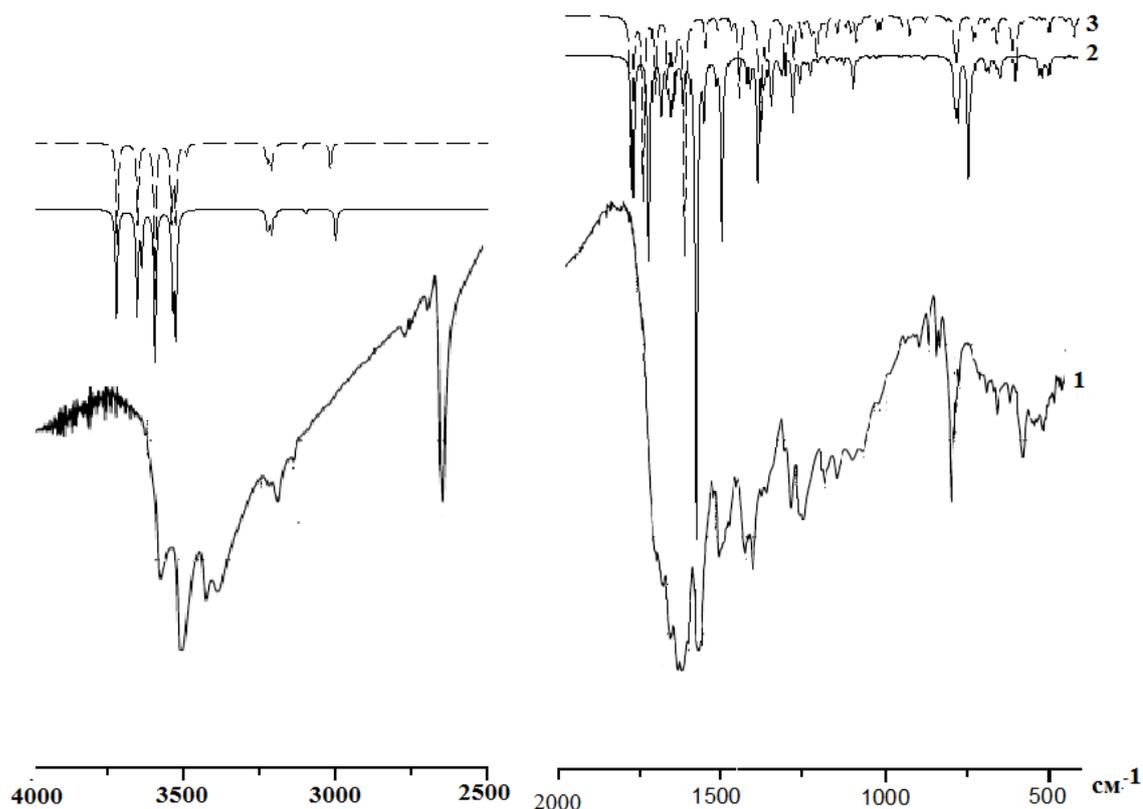


Рис. 2. ИК спектры смеси соединений *1a* и *1b* (эксперимент -1, теория -2, *1a*; 3, *1b*)

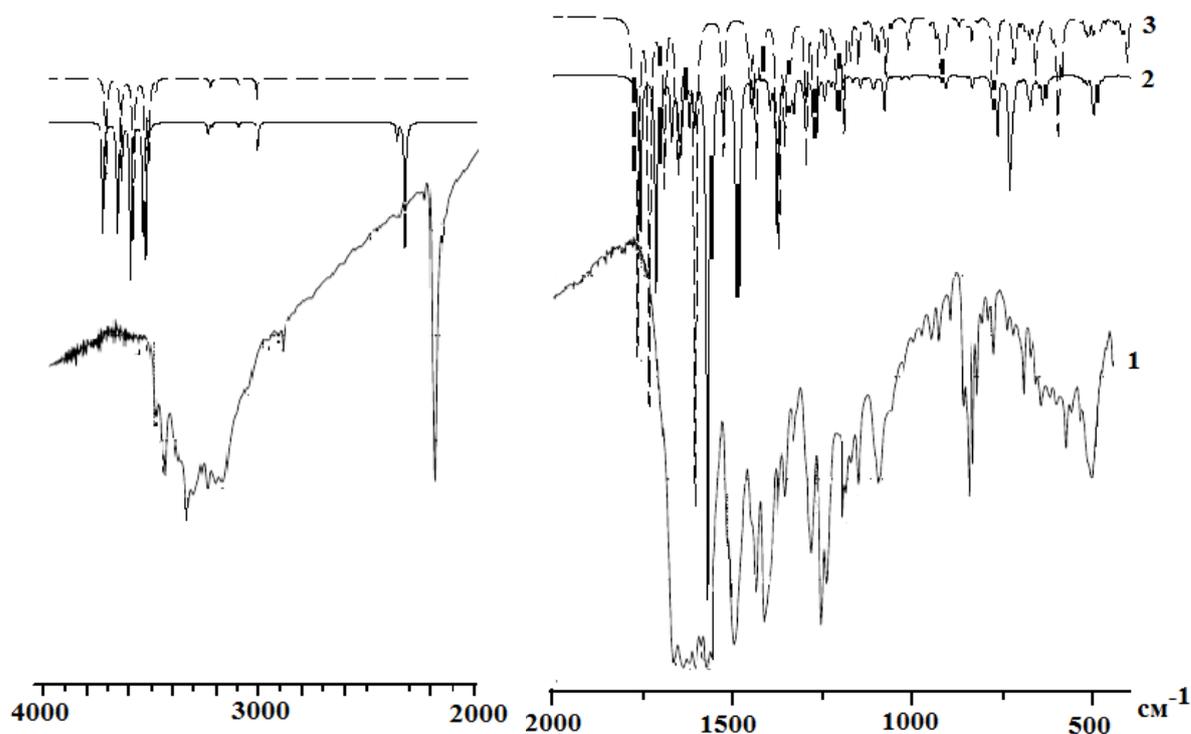


Рис. 3. ИК спектры смеси соединений **2a** и **2b** (эксперимент -1, теория -2, **2a**; 3, **2b**)

1. Salehian, F.; Nadri, H.; Jalili-Baleh, L.; Youseftabar-Miri, L.; Bukhari SN, A.; Foroumadi, A.; Küçükkilinç, T.T.; Sharifzadeh, M.; Khoobi, M. A review: Biologically active 3, 4-heterocycle-fusedcoumarins. // *Eur. J. Med. Chem.*, 2021, V. 212, P. 113034.
2. Alshaye, N.A.; Ibrahim, M.A. Synthesis, characterization and biological evaluation of the novel chromeno pyridothiazolo pyrimidines and chromeno pyridopyrimido thiazolo-pyrimidines. // *Synth. Commun.* 2023, V. 53, P. 332–344.
3. Raj, V. and Lee, J. 2H/4H-Chromenes—A versatile biologically attractive Scaffold. // *Frontiers in Chemistry*, 2020, V. 8, p. 623.
4. Mohamed, Khaled S., and Engy E. Elbially. Synthesis, characterization and antimicrobial evaluation of some novel chromenopyridine, pyranochromene and 3-hetarylcoumarin derivatives. // *Heterocycles*, 2020, V.100, No. 7, P. 1035-1047.
5. Fouad S. A. et al. Synthesis of Chromen-2-one, Pyrano [3, 4-c]chromene and Pyridino [3, 4-c] chromene Derivatives as Potent Antimicrobial Agents // *Croatica Chemica Acta.*, 2018., V. 91, No. 1, P. 99-107.
6. Costa M. et al. Synthesis of novel chromene scaffolds for adenosine receptors // *Organic & biomolecular chemistry*, 2011, V. 9., No. 11., P. 4242-4249.
7. Кон В. Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности // *УФН.* 2002, Т. 172, No 3. С. 336–348.
8. Попл Дж. А. Квантово-химические модели// *УФН.* 2002, Т. 172, No 3. С. 349–356.
9. Frisch J., Trucks G.W., Schlegel H.B. Gaussian03, Revision B.03; Gaussian, Inc., Pittsburgh PA. 2003. 302 p.

# ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И СПЕКТРЫ АННЕЛИРОВАННЫХ ПОРФИРАЗИНОВ С МЕТАЛЛАМИ IV ГРУППЫ

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

Ивановский государственный химико-технологический университет

Порфиразины (тетраазапорфирины) – это аналоги порфиринов, в которых мезо-мостики  $-CH=$  замещены на атомы азота. Они отличаются от прототипов большей химической стабильностью, повышенной электрофильностью и более низколежащими энергетическими уровнями  $\pi$ -орбиталей. Аннелирование (присоединение циклов к периферии макроцикла) служит эффективным методом молекулярного дизайна, позволяющим менять свойства системы, не затрагивая её ядро. Такое расширение  $\pi$ -системы обеспечивает батохромный сдвиг спектров в ближнюю ИК-область, что необходимо для биоимиджинга, фотодинамической терапии и телекоммуникаций.

В данной работе проведено квантово-химическое исследование строения комплексов тетракис(1,2,5-тиадиазол)порфиразина (TTDPz) с Pb(IV), Sn(IV), Ti(IV) и V(IV) (Рисунок 1).

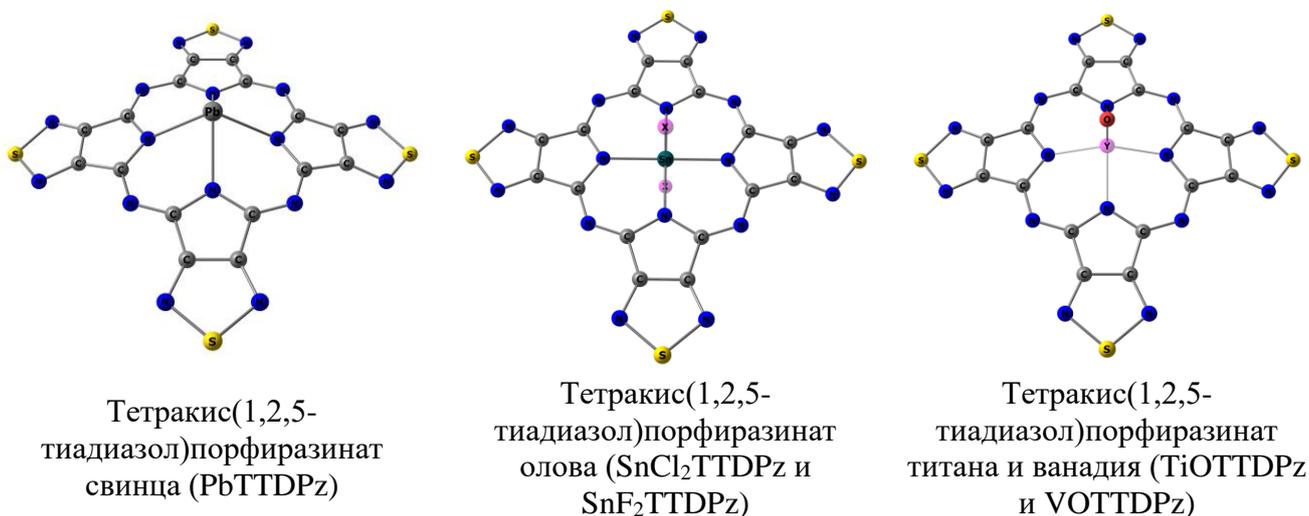


Рис. 1. Молекулярные структуры комплексов тетракис(1,2,5-тиадиазол)порфиразина с Pb(IV), Sn(IV), Ti(IV) и V(IV)

Оптимизация геометрических параметров с последующим расчетом частот гармонических колебаний проводилась с помощью программы Gaussian09 методом теории функционала плотности - функционал PBE0 с добавлением дисперсионной поправки Гримме со сглаживанием Бекке-Джонсона (D3BJ), в комбинации с трехэкспонентным базисным набором def2-TZVP, причем для электроотрицательных атомов серы, азота, хлора и кислорода базисный набор был дополнен диффузными функциями. Остовная оболочка свинца была описана с помощью псевдопотенциала. Моделирование электронных спектров поглощения было выполнено с помощью расчетов TDDFT в том же приближении, что и оптимизация. Визуализация молекулярных структур и орбиталей проводилась с помощью программы ChemCraft.

Смоделированные электронные спектры поглощения для рассматриваемых молекул TTDPz с Pb(IV), Sn(IV), Ti(IV) и V(IV) представлены на рисунке 2.

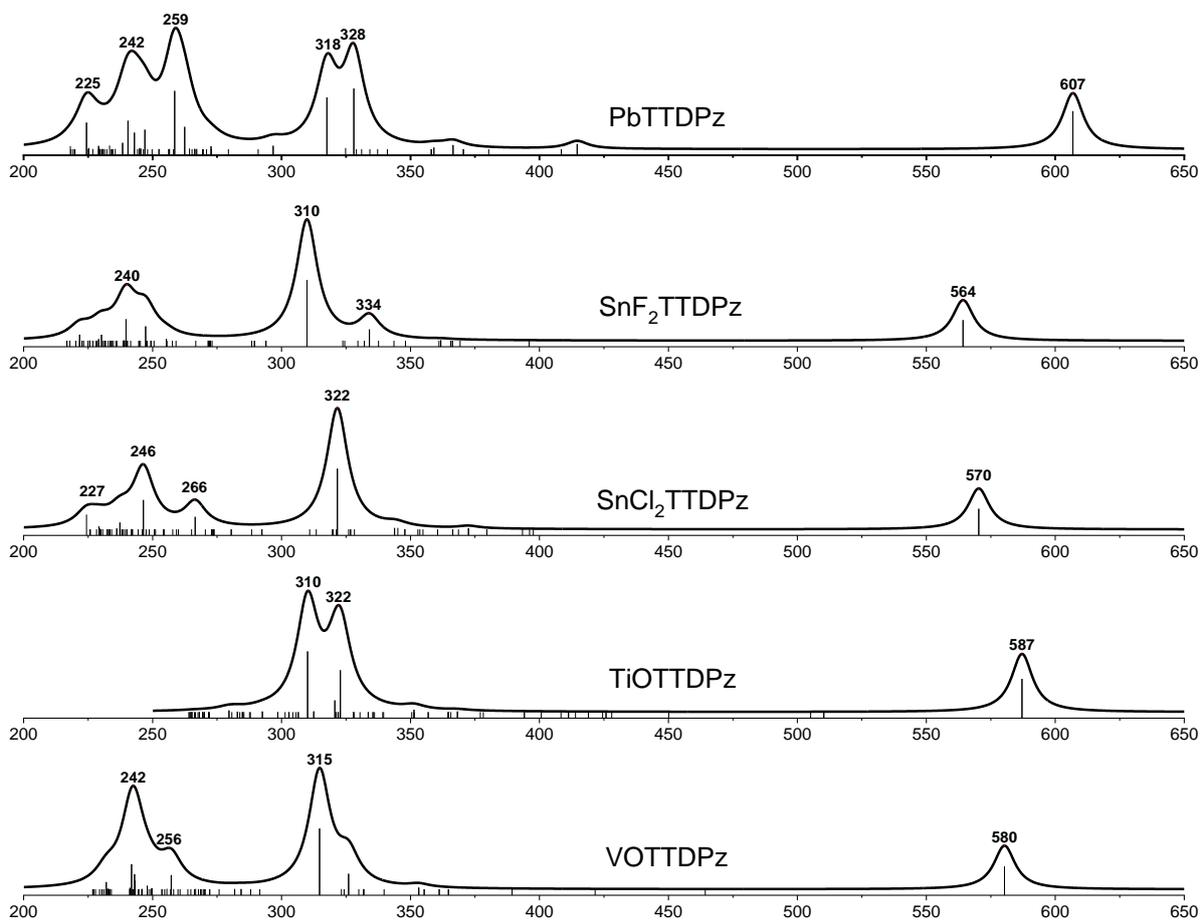


Рис. 2. Смоделированные электронные спектры поглощения для комплексов TTDpZ с Pb(IV), Sn(IV), Ti(IV) и V(IV)

Представленные на рисунке 2 электронные спектры поглощения охватывают диапазон от 200 до 650 нм, включая ультрафиолетовую (УФ) и видимую области. Общей чертой всех спектров является наличие интенсивных полос в коротковолновой области (200–350 нм), отвечающих высокоэнергетическим электронным переходам, которые соответствуют переходам с переносом заряда или d-d (f-f) переходам в зависимости от электронной конфигурации центрального атома. Также в длинноволновой области присутствуют интенсивные полосы поглощения (550–610 нм), отвечающие переходам между орбиталями макроцикла с незначительным вкладом р-орбитали кислорода в случае комплексов с V и Ti.

Установлено, что оптические свойства макроциклических комплексов TTDpZ тонко регулируются тремя основными факторами: природой центрального атома металла (электронной конфигурацией), его степенью окисления и химической природой лигандов. В частности, комплекс со свинцом (PbTTDPz) демонстрирует наибольший bathochromic shift при 607 нм по сравнению с комплексами олова. При сравнении оксокомплексов титана и ванадия (TiOTDPz и VOTDPz) наблюдается гипсохромный сдвиг для Ti-содержащего комплекса (587 нм → 580 нм). Смещение положения Q-полосы обусловлено изменением заполнения d-орбиталей центрального иона. В серии комплексов олова (SnCl<sub>2</sub>TTDPz и SnF<sub>2</sub>TTDPz) четко проявляется влияние природы аксиального лиганда на спектр. Замена более электроотрицательного фтора на хлор приводит к bathochromic shiftу полос поглощения.

Полученные результаты могут быть полезны для дальнейших исследований в области фундаментальной химии и материаловедения.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 24-73-10107*

## РОЛЬ НЕКОВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ПРИКЛАДНЫХ ЗАДАЧАХ ФАРМАКОЛОГИИ И БИОФИЗИКИ

Пластун И.Л.

Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина

Создание мультикомпонентных смесей, используемых в современной медицине и фармакологии для повышения степени терапевтического действия, диагностики и адресной доставки лекарственных препаратов строится, как правило, на основе механизмов межмолекулярного взаимодействия и комплексообразования на основе нековалентного взаимодействия. Ещё одним механизмом, активно используемым в настоящее время для повышения терапевтического эффекта лекарственных препаратов, и строящимся на нековалентном взаимодействии, является физико-химическая модификация лекарственных средств. И в том, и в другом случае создание модифицированных лекарственных форм реализуется на основе физических воздействий, таких как центрифугирование, лиофильное высушивание, криохимическая перекристаллизация или простое смешивание компонент без проведения каких-либо химических реакций.

Как известно, к нековалентному взаимодействию относятся процессы водородного связывания [1, 2], а также электростатические, гидрофобные и ван-дер-Ваальсовы силы. Эти взаимодействия критически важны для формирования структуры белков и ДНК, а также играют ключевую роль в супрамолекулярной химии в процессах создания новых лекарственных форм, улучшая растворимость, биодоступность и стабильность активных фармацевтических субстанций. С помощью нековалентных взаимодействий формируются сокристаллы и молекулярные комплексы, что позволяет модифицировать физико-химические свойства без изменения химической структуры молекулы.

К основным направлениям использования нековалентных взаимодействий в фармацевтике относятся: 1) адресная доставка, когда использование биосовместимых контейнеров на основе полимеров и полиэлектролитов позволяет создавать носители, удерживающие действующее вещество, освобождая его только в определенных условиях (как правило, в клетке – мишени); 2) повышение степени растворимости и, соответственно, биодоступности препаратов, представляющее собой весьма значимый для фармацевтики процесс создания комплексов включения, где с помощью нековалентных взаимодействий повышается биодоступность труднорастворимых препаратов; 3) разработка новых лекарственных форм на основе создания супрамолекулярных гелей, и мицелл, имеющих свойства самосборки и за счет нековалентных сил, тем самым улучшая степень прохождения лекарства через биологические барьеры.

Физико-химические преимущества нековалентного взаимодействия, в отличие от ковалентного синтеза, состоят в том, что нековалентные методы более экологичны и обратимы, что важно для контролируемого высвобождения лекарств.

При создании мультикомпонентных смесей и модифицированных лекарственных форм с повышенной степенью биодоступности степень межмолекулярного взаимодействия определяется, в первую очередь, водородным связыванием. Создаваемые новые лекарственные формы при этом могут обладать иными физико-химическими характеристиками, отличающимися от свойств исходных компонент, что является причиной новых эффектов, проявляющихся в полученной смеси или модификации. В первую очередь, качественные изменения проявляются в повышении степени растворимости, а также в изменении оптических характеристик, экспериментально наблюдаемом по изменениям ИК спектра. Путём расчёта молекулярной структуры и интерпретации ИК спектров получаемых смесей можно выявить параметры образующихся водородных связей, на основе чего оценить возможности межмолекулярного взаимодействия и механизмы комплексообразования компонент лекарственного препарата или выявить новую полиморфную модификацию с

целью подбора наиболее эффективных модификаций лекарственных средств и выявления оптимальных режимов и условий диагностики и доставки.

Процессы образования водородных связей играют ключевое значение при взаимодействии и реконфигурации белковых структур, в химии растворов, при создании комплексов включения.

Одним из наиболее чувствительных методов экспериментального выявления комплексообразования и полиморфных превращений является ИК-спектроскопия. Колебательные спектры отражают не только внутримолекулярные связи, но и межмолекулярные взаимодействия, такие как водородные связи. Любое изменение в кристаллической упаковке неизбежно вызывает сдвиги характеристических частот, изменение интенсивности полос или их расщепление из-за изменения симметрии окружения. Однако интерпретация экспериментальных ИК-спектров сложных координационных соединений часто затруднена из-за наложения полос и сложности колебательных мод. В связи с этим в современной структурной химии стандартом де-факто стало использование квантовохимических расчетов в рамках теории функционала плотности (DFT) [3, 4], основанное на расчёте молекулярных структур и соответствующих им ИК спектров, как отдельных молекул, так и их комплексов, возникающих в ходе медико-биологических процессов.

Наиболее популярными программными продуктами для решения подобных задач являются программные комплексы ORCA и Gaussian, широко используемые для решения различных задач квантовой физики и химии. Для решения задач, связанных с анализом супрамолекулярного взаимодействия органических молекул, как правило, используется функционал B3LYP и базисный набор 6-31G или 6-31++G,d в программе Gaussian. В настоящее время для оптимизации геометрии и расчета ИК спектров молекулярных структур, имеющих неорганические включения, такие как хром, хлор, магний, в программе ORCA используется современный гибридный функционал с разделением по дальности wB97X-D3BJ [5], обеспечивающий высокую точность описания как ковалентных связей, так и дисперсионных взаимодействий и расширенный трипл-зета базис def2-TZVPD, включающий диффузные функции. Визуализацию оптимизированных геометрических структур, а также анализ векторов нормальных колебательных мод наиболее удобно осуществлять с использованием молекулярного редактора и визуализатора Avogadro.

Основу моделирования составляет сравнение экспериментально измеренных и рассчитанных ИК спектров, с помощью сопоставления которых можно выявить ключевые закономерности межмолекулярного взаимодействия образующихся молекулярных комплексов. Необходимо отметить, что образующиеся водородные связи проявляются в спектральных пиках на частотах выше  $2500\text{ см}^{-1}$ , поэтому данная спектральная область является основным объектом внимания при анализе полученных результатов.

В оценке силы образовавшихся водородных связей играют роль четыре параметра: интенсивность спектрального пика, энергия связи, длина связи и сдвиг частоты колебаний в ИК спектре. В соответствии с классификацией, приведённой в **Ошибка! Источник ссылки не найден.**, сильным водородным связям соответствует энергия 14,34 – 28,65 kkal/mol и длина связи 1,2-1,5 Å, средние связи характеризуются энергией 3,82 – 14,43 kkal/mol и длиной связи 1,5-2,2 Å, слабым связям соответствует энергия менее 2,87 kkal/mol и длина связи 2,2-3,2 Å.

В частности, в рассматриваемых нами задачах путём интерпретации экспериментальных ИК спектров было выявлено влияние единичных молекул воды на модифицированные методом перекристаллизации янтарную кислоту [7] и глицин [8]. В этих исследованиях было обнаружено, что в процессе модификации янтарной кислоты и глицина путём перекристаллизации остаются единичные молекулы воды, влияние которых способствует более сильному водородному связыванию модифицированного лекарственного препарата, что приводит к изменению физико-химических свойств, выражающемуся в существенном повышении растворимости и биодоступности как янтарной кислоты, так

и глицина. На основе квантовохимических расчётов нековалентного взаимодействия были подобраны наиболее оптимальные растворители для бактериохлорофилла [9] и бетулина [10], активно применяющегося как в фармакологии, так и в промышленности. На основе метода фрагментов, широко использующегося при анализе взаимодействия крупных молекулярных структур, рассматривающего нековалентное межмолекулярное взаимодействие адресно – в точке сборки молекул, были проанализированы механизмы взаимодействия гиалуроновой кислоты с белками [11].

Как показало наше исследование [12], важное значение играет водородное связывание в межмолекулярном взаимодействии комплексных лекарственных препаратов, таких как цитофлавин, объединяющий в своём составе янтарную кислоту, никотинамид и инозин. За счёт нековалентных взаимодействий составляющие лекарственного препарата существенно усиливают терапевтический эффект, проявляющийся намного выше именно в мультикомпонентной смеси.

Подобные формы моделирования, как правило, хорошо согласуются с экспериментальными данными и дают возможность выполнить качественную оценку степени межмолекулярного взаимодействия и взаимовлияния веществ в мультикомпонентной смеси, необходимую для решения различных прикладных задач фармакологии, биохимии и биофизики.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (РНФ)  
№ 25-22-00258, <https://rscf.ru/project/25-22-00258/>*

1. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. – М.: Наука, 1982. – 311 с.
2. Водородная связь. под ред. Соколова Н.Д. – М.: Наука, 1981. – 298 с.
3. Кон В. Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности // Успехи физических наук. 2002. Т.172, № 3. С. 336–348;
4. Попл Дж. А. Квантово-химические модели // Успехи физических наук. 2002. Т. 172, № 3. С. 349–356.
5. Najibi A, Goerigk L. The Nonlocal Kernel in van der Waals Density Functionals as an Additive Correction: An Extensive Analysis with Special Emphasis on the B97M-V and  $\omega$ B97M-V Approaches. // J Chem Theory Comput. 2018, V. 14. №11. p. 5725-5738
6. Сид Дж.В., Этвуд Дж.Л. Супрамолекулярная химия: в 2 т. -М.: Академкнига. 2007. Т. 1. 479с.
7. Пластун И. Л., Захаров А. А., Бабков Л. М., Яковлев Р. Ю. Проявления полиморфизма и влияние водного окружения на физико-химические свойства модифицированной янтарной кислоты // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2022. Т. 22. вып. 3. С. 229-243.
8. Пластун И.Л., Жулидин П.А., Филин П.Д., Яковлев Р.Ю. Влияние перекристаллизации на инфракрасный спектр модифицированного глицина // Оптика и спектроскопия. 2023. Т. 131, вып. 6. С. 832-840.
9. Филин П.Д., Жулидин П.А., Пластун И.Л. Спектральные проявления водородного связывания бактериохлорофилла с различными полярными растворителями // Оптика и спектроскопия. 2024. Т. 32, вып. 4. С. 368-373.
10. Filin P.D., Zhulidin P.A., Plastun I.L. Analysis of Betulin Complex Formation with Polar Solvents Using DFT Methods // Journal of Biomedical Photonics & Engineering», 2025, V. 11, № 2, P.020306-1 – 020306-9
11. Пластун И.Л., Брыксин К.А., Майорова О.А., Бабков Л.М. Спектральные проявления межмолекулярного взаимодействия гиалуроновой кислоты с азотсодержащими аминокислотами // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2024. Т. 24, вып.2. С. 126–137.
12. Zhulidin P.A., Filin P.D., Plastun I.L., Yakovlev R.Yu. Intermolecular Interaction and Complex Formation of Cytoflavin Components: IR Spectroscopy and Molecular Modeling // Journal of Biomedical Photonics & Engineering», 2025, V. 11, № 2, P. 020303-1 – 020303-7

# ИСКАЖЕНИЯ ПОРФИРИНОВОГО ОСТОВА СОГЛАСНО МЕТОДАМ КВАНТОВОЙ ХИМИИ И ГАЗОВОЙ ЭЛЕКТРОНОГРАФИИ

Погонин А.Е., Жабанов Ю.А., Гиричев Г.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет

Известно, что в порфириновых комплексах различные структурные факторы (эффекты кристаллической упаковки, межмолекулярные взаимодействия с окружением, эффекты заместителей и комплексообразователей) могут приводить к нескольким типам искажений макрогетероцикла — рифлёному (*ruffling*), куполообразному, седловидному и, реже, волнообразному и пропеллерному. Основными методами исследования данных особенностей строения порфиринов являются рентгеноструктурный анализ, результаты которого содержат проявляемые эффекты коллективных взаимодействий и квантово-химические расчеты, разнообразные варианты которых могут давать противоречащие друг другу результаты (например, [1]). Газовая электронография (ЭГ) также может быть методом обнаружения подобных искажений в свободных молекулах порфиринов. В то же время данные исследования осложняются тем, что зачастую энергетические отличия между плоской и искаженной структурами достаточно малы. Ранее в ИГХТУ проведены ЭГ-исследования строения куполообразно-искаженного октаметилпорфирината олова [2], *ruffling*-искаженного октаметилпорфирината никеля [1], а также этиопорфиринатов цинка [3], меди [4] и кобальта [5], для которых характерно отсутствие таких искажений.

В настоящей работе с помощью PBE0-D3BJ/def2-TZVP расчетов и ЭГ-эсперимента исследовано строение этиопорфирината-I дифторида кремния ( $\text{SiF}_2\text{EP-I}$ ). Обнаружено, что атомы фтора располагаются по обе стороны макроцикла (транс-изомер). Для данного объекта характерно проявление конформационного многообразия, вызванного возможностью различного расположения этильных фрагментов относительно средней плоскости макроцикла. Анализ теоретических функций радиального распределения  $f(r)$  для различных конформеров показал, что ЭГ-метод малоинформативен в отношении определения относительного положения  $\text{C}_2\text{H}_5$ -заместителей в пирольных фрагментах. Поэтому в структурном анализе экспериментальных ЭГ-данных рассматривалась только структура точечной группы симметрии  $S_4$  (рисунок 1).

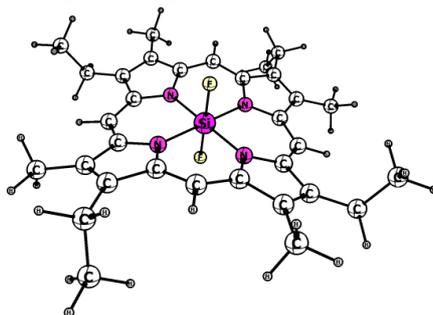


Рис. 1. Строение  $\text{SiF}_2\text{EP-I}$  точечной группы симметрии  $S_4$

Согласно квантово-химическим расчетам,  $\text{SiF}_2\text{EP-I}$  характеризуется наличием достаточно пологой поверхности потенциальной энергии (ППЭ) вдоль *ruffling*-координаты (двугранного угла  $\chi(\text{C}_\alpha\text{-N}\cdots\text{N-C}_\alpha)$ ), сравнимой с аналогичной ППЭ для порфиринатов никеля [1] (рисунок 2).  $\text{SiF}_2\text{EP-I}$  имеет *ruffling*-искаженный порфириновый остов, причем энергетическая выгода такого строения составляет около 3 кДж/моль по отношению к структуре с плоским макроциклом. Согласно расчетам DLPNO-CCSD(T0) с использованием наборов базисных функций cc-pVTZ данная энергетическая разница составляет 4 кДж/моль. Сравнением теоретических кривых радиального распределения  $f(r)$  показано, что ЭГ-метод является весьма чувствительным к *ruffling*-искажению макроцикла, а также различным

вариантам расположения атомов фтора. Электронографически подтверждено, что SiF<sub>2</sub>EP-I имеет искаженный цикл с  $\chi(C_{\alpha}-N \cdots N-C_{\alpha}) \approx 30^\circ$ .

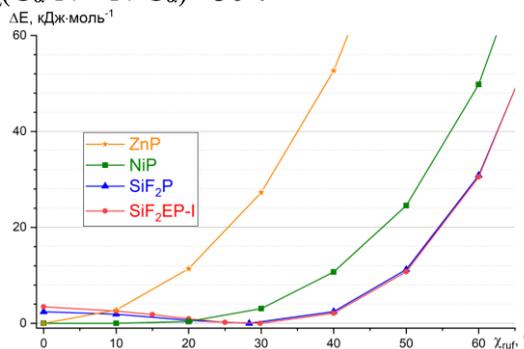


Рис. 2. Функция относительной энергии от величины ruffling-искажения (двугранного угла  $\chi(C_{\alpha}-N \cdots N-C_{\alpha}) = \chi_{ruf}$ ) в порфиринах вдоль для SiF<sub>2</sub>EP-I, SiF<sub>2</sub>P, NiP и ZnP согласно расчетам PBE0-D3BJ/def2-TZVP

Теоретические электронные спектры поглощения, смоделированные на основе результатов TDDFT-расчетов, подтвердили незначительное влияние ruffling-искажения на положения спектральных полос (рисунок 3).

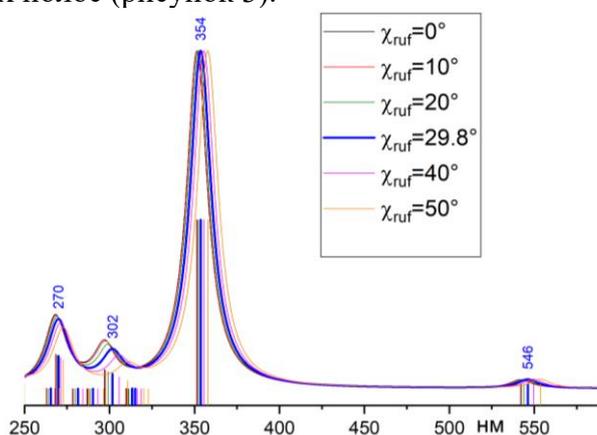


Рис. 3. Электронные спектры поглощения, смоделированные на основе расчетов PBE0-D3BJ/def2-TZVP структур SiF<sub>2</sub>EP-I с различными значениями  $\chi_{ruf}$

Таким образом, в настоящей работе на основании результатов теоретических расчетов и экспериментальных данных установлено, что молекулярная структура SiF<sub>2</sub>EP-I характеризуется ruffling-искаженным макроциклическим остовом.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-73-10107.*

1. Pogonin A.E., et al. Molecular Structure of Nickel Octamethylporphyrin—Rare Experimental Evidence of a Ruffling Effect in Gas Phase // *Int. J. Mol. Sci.* 2022, 23(1), 320.
2. Girichev G.V., et al. Molecular structure and bonding in octamethylporphyrin(II), SnN<sub>4</sub>C<sub>28</sub>H<sub>28</sub> // *Dalton Trans.*, 2012,41, 7550-7558.
3. Tverdova, N.V., et al. Combined gas-phase electron diffraction/mass spectrometry and DFT study of the molecular structure of zinc(II) etioporphyrin-II // *Struct. Chem.*, 2015, 26, 1521–1530.
4. Pogonin A.E., et al. Conformation analysis of copper(II) etioporphyrin-II by combined gas electron diffraction/mass-spectrometry methods and DFT calculations // *Journal of Molecular Structure*, 2015, 1085, 276-285.
5. Pogonin A.E., et al. Ground electronic state multiplicity and equilibrium molecular structure of cobalt etioporphyrin-II by gas electron diffraction experiment and quantum chemical calculations // *Journal of Molecular Structure*, 1329, 2025, 141419.

# КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА С ПЕРОКСИД-ПРОИЗВОДНЫМИ НЕИННОЦЕНТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

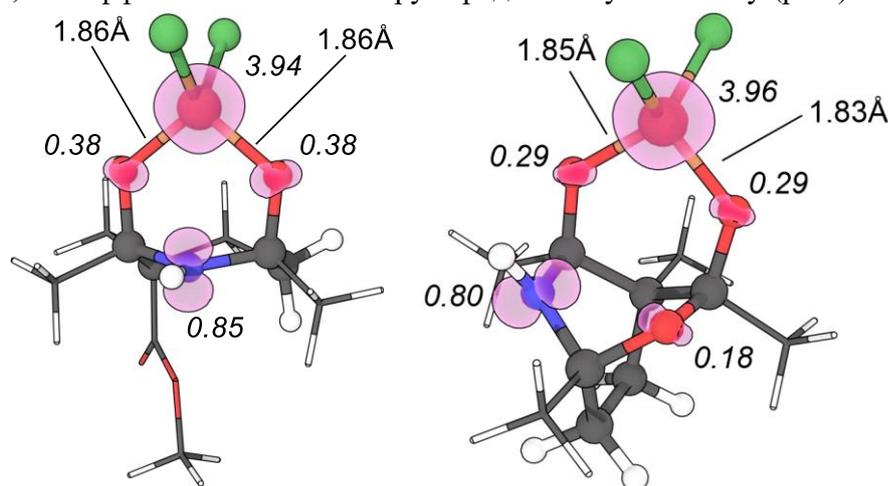
Проломов И.В.<sup>1,2</sup>, Малашкеевич К.М.<sup>1,2</sup>, Алабугин И.В.<sup>3</sup>, Медведев М.Г.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

<sup>2</sup>Российский химико-технологический институт им. Д.И. Менделеева

<sup>3</sup>Department of Chemistry and Biochemistry, Florida State University

Неинноцентные лиганды могут служить мощным инструментом для придания комплексам переходных металлов реакционной способности, аналогичной реакционной способности систем благородных металлов. Однако нестабильность этих лигандов остается серьезным препятствием, особенно в случае органических каркасов, содержащих несколько гетероатомов. В нашем предыдущем исследовании мы изучали реакционную способность би- и трициклических аминокпероксидов в присутствии солей железа (II) [1]. В этой работе мы представляем всестороннее компьютерное исследование комплексов, образующихся путем формального внедрения соли железа по связи O–O каркасных органических (амино)пероксидов, раскрывая новые механизмы, лежащие в основе стабильности подобных комплексов. Наше исследование выявило явление внутримолекулярного переноса одного электрона (SET) от мостикового азота в неинноцентных лигандах, полученных из аминокпероксидов, что эффективно стабилизирует радикальную систему (рис.).



Распределение спиновой плотности в бициклическом (слева) и трициклическом (справа) комплексе

Напротив, аналогичные комплексы, полученные из пероксидов (без азота), демонстрируют выраженную локализацию неспаренного электрона на атомах кислорода, координированных с атомом железа, что придает им значительную окислительную способность. Используя квантово-химические методы, в том числе, DLPNO-CCSD(T), теорию функционала плотности ( $\omega$ B97X-D4) и мультиреференсные подходы (NEVPT2), мы выясняем электронные структуры комплексов и количественно оцениваем тенденции их стабильности, демонстрируя, что внутримолекулярный SET значительно снижает реакционную способность комплексов с мостиковым атомом азота.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта 22-73-10124-П.*

1. Belyakova Y.Y., Radulov P.S., Novikov R.A., Prolomov I.V., Krivoschchapov N.V., Medvedev M.G., Yaremenko I.A., Alabugin I.V., Terent'ev A.O. // Journal of the American Chemical Society. 2025. T. 147. С. 387–396.

# КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЁТ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПАРАМЕТРОВ НАРУШАЮЩИХ Т, P – СИММЕТРИЮ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ, ИНДУЦИРОВАННЫХ АКСИОНОПОДОБНЫМИ ЧАСТИЦАМИ

Просняк С.Д.<sup>1</sup>, Скрипников Л.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова

НИЦ «Курчатовский институт»,

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет

Молекулы, содержащие атомы тяжелых элементов, могут быть использованы для поиска "новой" физики, выходящей за рамки стандартной модели, с помощью точных экспериментов, направленных на обнаружение нарушений симметрии пространственной четности (P) и обращения времени (T) в фундаментальных взаимодействиях. Одним из наиболее часто обсуждаемых источников нарушения T и P симметрии в молекулах является электрический дипольный момент (ЭДМ) электрона [1]. В настоящее время ненулевой ЭДМ электрона не наблюдается, но установлены ограничения на его величину. Наиболее точное ограничение на сегодняшний день было достигнуто группой JILA в их эксперименте с молекулярным катионом монофторида гафния ( $\text{HfF}^+$ ) [2]. Кроме того, ожидается, что в будущем эксперименте с молекулой монофторида бария ( $\text{BaF}$ ) будет достигнуто очень близкое независимое ограничение [3]. Тем не менее, нарушение T, P – симметрии фундаментальных взаимодействий в молекулах может быть вызвано не только ЭДМ электрона, но и обменом виртуальными аксионоподобными частицами между двумя электронами, а также между электроном и ядром. В данной работе мы рассмотрели этот эффект для молекулярного катиона  $\text{HfF}^+$  и молекулы  $\text{BaF}$ . В случае электрон-ядерного взаимодействия расчеты проводились с учетом конечного размера ядра. Используя рассчитанные молекулярные параметры рассматриваемых взаимодействий, мы установили ограничения на произведения констант взаимодействия, соответствующие текущей чувствительности эксперимента с молекулярным катионом  $\text{HfF}^+$  [2], а также ожидаемой чувствительности будущего эксперимента с молекулой  $\text{BaF}$  [3]. Полученные результаты были опубликованы в работах [4] и [5]. Кроме того, будут обсуждаться новые результаты по изучению последствий нарушения четности, не представленные в этих статьях.

*Работа поддержана грантом Российского научного фонда № 24-12-00092 и грантом фонда «БАЗИС» № 24-1-1-36-2.*

1. M.S. Safronova, D. Budker, D. DeMille, D.F.J. Kimball, A. Derevianko, C.W. Clark, Search for new physics with atoms and molecules, *\| Reviews of Modern Physics*, 90(2), 025008 (2018).
2. T.S. Roussy, L. Caldwell, T. Wright, et al., An improved bound on the electron's electric dipole moment, *\| Science*, 381(6653), 46-50 (2023).
3. A. Boeschoten et al., Novel spin-precession method for sensitive EDM searches, *\| Physical Review A*, 110(1), L010801 (2024)
4. S.D. Prosnjak, D.E. Maison, L.V. Skripnikov, Updated Constraints on T, P-Violating Axionlike-Particle-Mediated Electron–Electron and Electron–Nucleus Interactions from  $\text{HfF}^+$  Experiment, *Symmetry* 15(5), 1043 (2023).
5. S.D. Prosnjak, L.V. Skripnikov, Axion-mediated electron-nucleus and electron-electron interactions in the barium monofluoride molecule, *\| Phys. Rev. A* 109, 042821 (2024).

# ОЦЕНКА ПОТЕНЦИАЛЬНОГО БАРЬЕРА *транс-цис* ИЗОМЕРИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ МЕЗОГЕНОВ И Н-КОМПЛЕКСОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Пудовкина К.А., Федоров М.С.

Ивановский государственный университет

Наличие в молекуле мезогенов мостиковых групп с двойными связями (азосоединения, основание Шиффа и др.) обуславливает способность к формированию фотопереключаемых мезофаз как у самих соединений, так и у их комплексов с водородными связями [1]. Данные соединения и комплексы так же имеют широкие перспективы применения в различных областях техники.

В данной работе исследуются реакции *транс-цис* изомеризации модельных мезогенов (рис. 1): азосоединения (*Azo*), основания Шиффа (*Shc*) и Н-комплекса азосоединения с метиловым спиртом (*Azo+MeOH*).

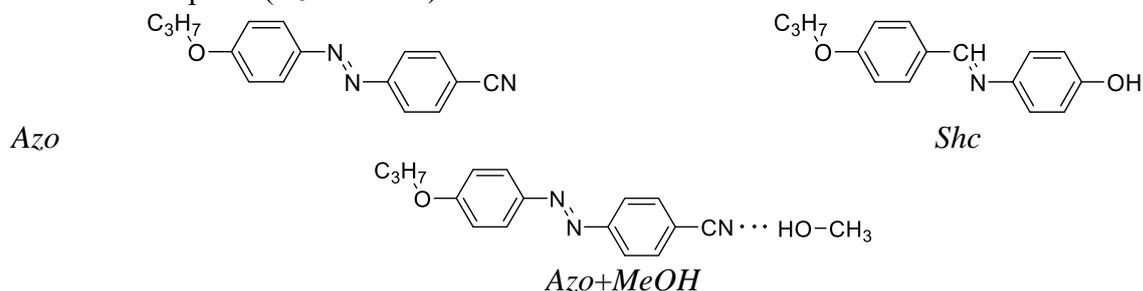


Рис. 1. Структурные формулы исследуемых соединений

Для всех исследуемых молекул выполнена полная геометрическая оптимизация и расчет частот колебаний для наиболее энергетически выгодных *транс*- и *цис*- конформеров, а также переходных состояний (TS) между ними. Расчеты выполнялись с помощью метода DFT(B3LYP/сс-pVTZ) в программе Gaussian, для визуализации результатов расчетов использовалась программа ChemCraft. Оптимизация переходного состояния выполнялась с помощью опции QST3. Для всех форм рассчитаны частоты колебаний, все TS имеют первую мнимую частоту колебания, форма которой соответствует переходу между *транс*- и *цис*- конформерами (изомерами).

Относительные электронные энергии каждой из трех форм (*транс*, *цис*, TS) для всех исследуемых объектов представлены в таблице. Относительная энергия переходного состояния совпадает с энергетическим барьером процесса *транс-цис* изомеризации.

Относительные электронные энергии конформеров и переходных состояний

Молекула/ комплекс	$\Delta E$ , ккал/моль		
	<i>транс</i>	TS	<i>цис</i>
<i>Shc</i>	0	21.7	7.2
<i>Azo</i>	0	34.5	16.1
<i>Azo+MeOH</i>	0	33.4	16.0

Из таблицы видно, что процесс изомеризации азосоединения и Н-комплекса на его основе проходит со значительными затратами энергии, при этом формирование водородной связи с метиловым спиртом приводит к небольшому понижению барьера – примерно на 1 ккал/моль. Также отметим, что потенциальный барьер *транс-цис* изомеризации исследуемого основания Шиффа значительно ниже, чем для азосоединения, так же, как и разница в электронных энергиях *транс*- и *цис*-конформеров основания Шиффа намного меньше.

В научной литературе первоначально предполагалось, что переход между изомерами азобензолов может осуществляться двумя путями: внутренним вращением фенильного фрагмента вокруг связи  $-N=N-$  или инверсией одного из атомов азота, сопровождающейся поворотом связанного с ним фенильного фрагмента. Однако в настоящее время принято, что механизм фотоизомеризации азобензолов осуществляется с помощью механизма «вращение, сопровождающееся инверсией» по координате вращения относительно торсионного угла  $C-N=N-C$ , поддерживаемого изгибом  $C-N=N$ . Усовершенствованную версию механизма в литературе иногда называют «педальным движением». Отметим, что наши попытки определить переходное состояние методом расчета потенциальных функций внутреннего вращения вокруг связи  $N=N$  привели к TS с линейным фрагментом  $-N=N-C-$ .

В соответствии с полученными данными, транс-изомер намного устойчивее цис-изомера. Согласно расчётам, наиболее энергетически выгодным путем перехода между транс- и цис- изомерами азосоединений является путь через переходное состояние TS, сопровождающееся инверсией одного из атомов азота и вращением, связанного с ним фенильного фрагмента. Состояние TS содержит линейный фрагмент  $-N=N-C-$ , в котором сохраняется двойная связь  $-N=N-$ . При переходе *транс*→*цис* для азосоединений уменьшается длина связи  $r(N=N)$ , и увеличивается  $r(C-N)$ , что может быть связано с уменьшением донорно-акцепторного взаимодействия между  $\pi$ -орбиталями ароматических фрагментов и орбиталями мостиковых групп.

Структура TS является седловой точкой 1 порядка. Барьер перехода  $V_{\text{транс-цис}}$  выше, чем барьер перехода  $V_{\text{цис-транс}}$ . Это факт согласуется с описанными в литературе особенностями фотоизомеризации азобензолов. Переход *транс*→*цис* сопровождается действием высокоэнергетического УФ облучения ( $\lambda = 300-400$  нм), а для перехода из *цис*→*транс* достаточно действия видимого света ( $\lambda > 400$  нм).

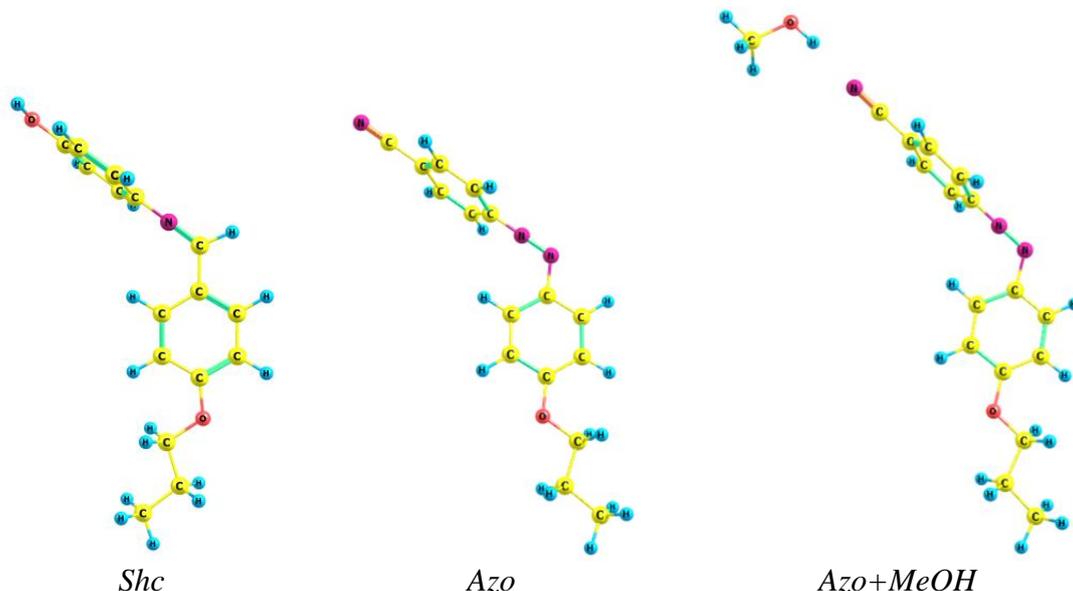


Рис. 2. Геометрическое строение переходных состояний *Shc*, *Azo* и *Azo+MeOH*

Для исследуемого основания Шиффа наблюдается аналогичный вид переходного состояния с линейным фрагментом  $-C=N-C-$  (рис. 2), механизм его формирования такой же как у азосоединения. Так как величины барьеров существенно отличаются, то и для инициации *транс*→*цис* перехода, а значит и для переключения мезофазы требуются иные типы облучения.

1. Merritt I.C.D., Jacquemin D., Vacher M. Cis → trans photoisomerisation of azobenzene: a fresh theoretical look // Physical Chemistry Chemical Physics. 2021. V. 23, №35. P. 1-3.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В МОЛЕКУЛЯРНОМ КРИСТАЛЛЕ ИЗОЛЕЙЦИНА

Резмерица П.В.<sup>1</sup>, Волкова Т.Г.<sup>1</sup>, Таланова И.О.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ивановский государственный университет

<sup>2</sup>Ивановский ГМУ Минздрава России

Кристаллические аминокислоты являются органическими молекулярными кристаллами, в которых молекулы выстраиваются определенным образом и создают периодические структуры. Особенности молекулярного строения, связанного с наличием функциональных групп и специфики взаимодействия с другими биологическими компонентами, делает аминокислоты востребованными материалами в широком спектре биологических и фармацевтических сфер.

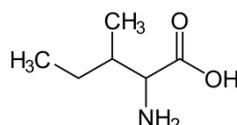


Рис. 1. Структурная формула изолейцина

Изолейцин (рис. 1) – незаменимая аминокислота и необходимый строительный элемент для организма человека. Также он является источником энергии – при его окислении выделяется энергия, необходимая для работы мозга и мышц. Кроме того, изолейцин играет важную роль в составе гемоглобина – белка, находящегося в красных кровяных клетках – эритроцитах и отвечающего за перенос кислорода по всему телу [1]. Потеря изолейцина гемоглобином приводит к нарушению функций, следствием которого может стать анемия. Данная аминокислота способствует поддержанию баланса в организме, являясь одним из регуляторов кровяного давления и уровня глюкозы в крови, что крайне важно для здоровья сердца, сосудов и общего самочувствия и иммунитета.

Модель фрагмента молекулярного кристалла изолейцина построена на основе результатов рентгеноструктурных исследований, содержащихся в Кембриджской кристаллографической базе данных [2, 3] (рис. 2). Расчеты структуры аминокислоты проведены с помощью метода DFT с использованием функционала B97Dc базиса миб-31++G\*\* в программе Gaussian03 [4]. Также выполнен NBO анализ (анализ натуральных орбиталей связей – Natural Bond Orbital Analysis) и определены энергетические характеристики водородных связей в молекулах.

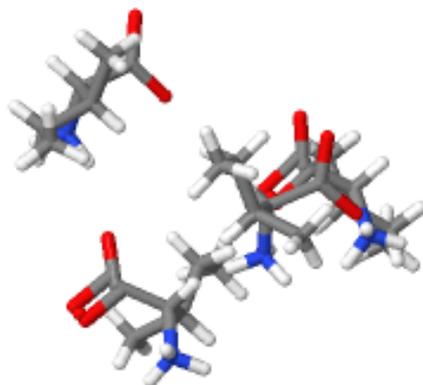


Рис. 2. Кристаллическая структура по данным CCDC [3]

Моделируемый фрагмент кристалла изолейцина содержит 5 молекул, связанных водородными связями (рис. 3).

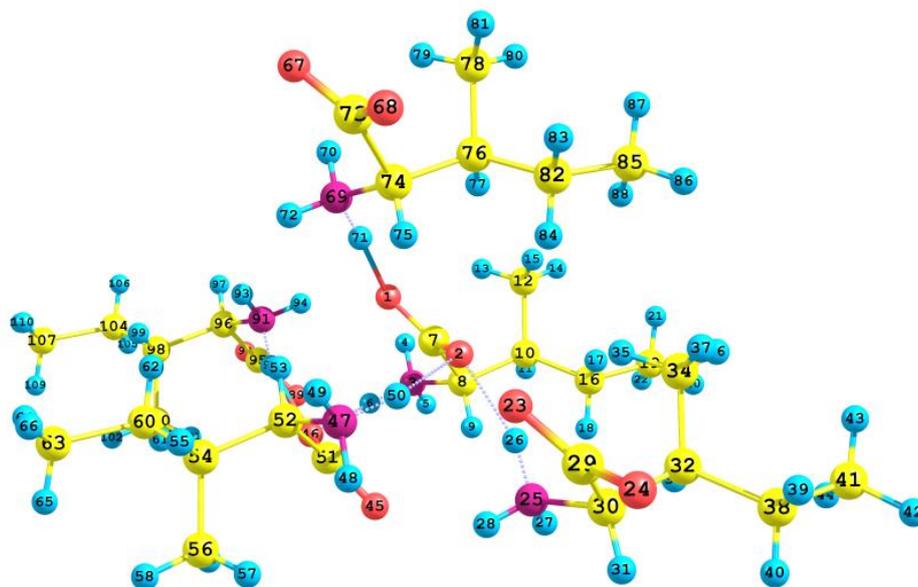


Рис. 3. Модель кристалла изолейцина

В рамках NBO анализа для связи N—H $\cdots$ O рассчитаны энергии стабилизации образующейся Н-связи ( $E_{\text{стаб}}$ ) и величина перенесенного заряда ( $q_{\text{ст}}$ ) (табл. 1). Визуализация результатов расчета проведена в программе ChemCraft.

Связь N—H $\cdots$ O рассматривается как взаимодействие между гибридной NBO неподеленной пары (LP) атома кислорода и разрыхляющей  $\sigma^*$ -NBO орбиталью в связи N—H ( $BD^*$ ).

Таблица 1

Результаты NBO анализа

Взаимодействующие орбитали	$E_{\text{стаб}}$ , ккал/моль	$q_{\text{ст}}$
N <sub>25</sub> -H <sub>26</sub> $\cdots$ O <sub>2</sub> LP(O <sub>2</sub> ) $\rightarrow\sigma^*$ (N <sub>25</sub> -H <sub>26</sub> )	11,00	0,0313
N <sub>69</sub> -H <sub>71</sub> $\cdots$ O <sub>1</sub> LP(O <sub>1</sub> ) $\rightarrow\sigma^*$ (N <sub>69</sub> -H <sub>71</sub> )	24,44	0,0649
N <sub>3</sub> -H <sub>6</sub> $\cdots$ O <sub>46</sub> LP(O <sub>46</sub> ) $\rightarrow\sigma^*$ (N <sub>3</sub> -H <sub>6</sub> )	10,58	0,0183
N <sub>47</sub> -H <sub>50</sub> $\cdots$ O <sub>2</sub> LP(O <sub>2</sub> ) $\rightarrow\sigma^*$ (N <sub>47</sub> -H <sub>50</sub> )	7,54	0,0126
N <sub>91</sub> -H <sub>92</sub> $\cdots$ O <sub>46</sub> LP(O <sub>46</sub> ) $\rightarrow\sigma^*$ (N <sub>91</sub> -H <sub>92</sub> )	10,59	0,0181
	16,82	0,0487

Данные расчета показывают, что в образовании Н-связи участвуют либо одна, либо обе неподеленные пары атома кислорода. Для водородной связи N<sub>91</sub>-H<sub>92</sub> $\cdots$ O<sub>46</sub> разрыхляющая  $\sigma^*$ -NBO орбиталь в связи N—H взаимодействует больше только с одной неподеленной парой атома кислорода. Сравнивая значения общей энергии стабилизации, можно сказать, что рассматриваемые водородные связи будут различаться по силе.

Геометрические параметры водородных связей представлены в таблице 2.

Анализируя данные таблицы 2, следует отметить, что самая слабая водородная связь N<sub>47</sub>-H<sub>50</sub> $\cdots$ O<sub>2</sub> характеризуется более коротким расстоянием N—H, более длинным — между атомами азота и кислорода и углом  $\angle$ N—H $\cdots$ O, имеющим максимальное отличие от 180°.

Геометрические параметры связей N—H $\cdots$ O

	N-H, Å	O $\cdots$ H, Å	O $\cdots$ N, Å	$\angle$ N-H $\cdots$ O, град
N <sub>3</sub> -H <sub>6</sub> $\cdots$ O <sub>46</sub>	1,060	1,817	2,800	152,5
N <sub>47</sub> -H <sub>50</sub> $\cdots$ O <sub>2</sub>	1,049	1,898	2,856	150,2
N <sub>69</sub> -H <sub>71</sub> $\cdots$ O <sub>1</sub>	1,061	1,712	2,771	175,8
N <sub>25</sub> -H <sub>26</sub> $\cdots$ O <sub>2</sub>	1,048	1,875	2,895	163,4
N <sub>91</sub> -H <sub>92</sub> $\cdots$ O <sub>40</sub>	1,060	1,751	2,781	162,6

Водородные связи, образующиеся при взаимодействии amino- и карбоксильной группы в молекулярных кристаллах изолейцина, имеют одинаковый механизм образования, но отличаются по энергии.

1. Брагина Т.А., Кольберг Н.А. Важность аминокислот в организме человека // Сборник научных статей по итогам работы Международного научного форума НАУКА И ИННОВАЦИИ – СОВРЕМЕННЫЕ КОНЦЕПЦИИ (г. Москва, 10 мая 2024 г.). Том 3 / Отв. ред. Д.Р. Хисматуллин. – Москва: Издательство Инфинити, 2024. – С.96-105.
2. Кембриджская кристаллографическая база данных, Cambridge Crystallographic Date Centre (CCDC): <http://www.ccdc.com.ac.uk>.
3. С.Н. Gorbitz, В. Dalhus, Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications, 1996, 52, 1464,
4. 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., GillP. M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., Pople J.A. Program package Gaussian 03, RevisionB.04. Gaussian Inc: Pittsburgh, PA.2003.43.

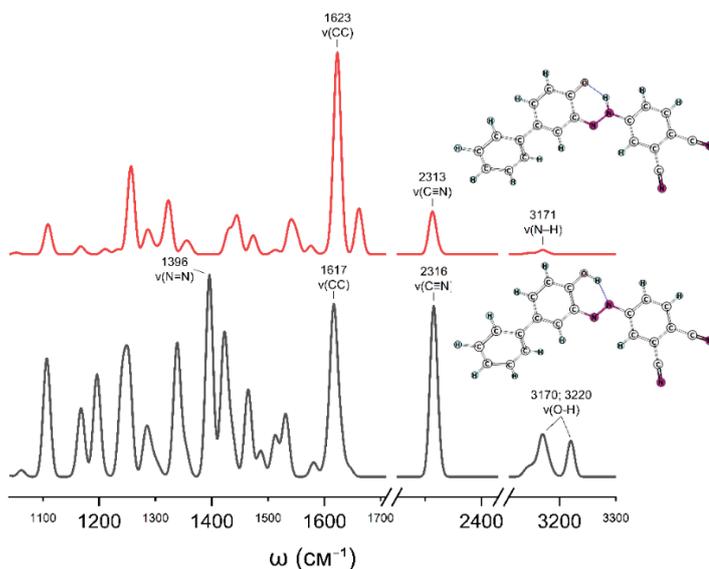
# КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ 4-[(4-ГИДРОКСИ[1,1'БИФЕНИЛ]-3-ИЛ)ДИАЗЕНИЛ]ФТАЛОНИТРИЛА СОГЛАСНО КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИМ РАСЧЕТАМ

Романов Р.А., Погонин А.Е.

Ивановский государственный химико-технологический университет

Проведено квантово-химическое исследование молекулярной структуры 4-[(4-гидрокси[1,1'бифенил]-3-ил)дiazенил]фталонитрила с помощью DFT (B3LYP-D3/pcseg-2) расчетов. Изначально в ходе ранее проведенных исследований рассмотрено 64 возможных модели данной молекулы. В настоящей работе проведен детальный анализ двух основных структур – азо-формы, соответствующей глобальному минимуму на поверхности потенциальной энергии, и гидразонному таутомеру, располагающемуся энергетически выше на 11 кДж/моль (рис.).

Моделирование теоретических КР-спектров (рис.) выполнено в программе Multiwfn [1] при использовании следующих параметров: длина волны возбуждения  $\lambda_{\text{exc}} = 785$  нм, температура  $T = 298.15$  К, ширина на полувысоте  $15 \text{ см}^{-1}$ , масштабирующий коэффициент 0.991. В обоих случаях в спектрах присутствуют интенсивные полосы в области  $\approx 1620 \text{ см}^{-1}$  и  $\approx 2315 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие колебаниям  $\nu(\text{CC})$  ароматического каркаса и растяжениям  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  нитрильных групп, соответственно. Для азо-формы в высокочастотной области спектра наблюдаются две полосы средней интенсивности при  $\approx 3170$  и  $3220 \text{ см}^{-1}$ , отнесённые к колебаниям  $\nu(\text{O}-\text{H})$ , вовлечённым во внутримолекулярную водородную связь. В то же время в спектре гидразонного таутомера присутствует лишь слабая полоса при  $\approx 3171 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая колебаниям  $\nu(\text{N}-\text{H})$ . Полосы в области  $1400\text{--}1600 \text{ см}^{-1}$  соответствуют преимущественно валентным и деформационным колебаниям ароматических фрагментов. В случае азоформы также можно выделить интенсивную полосу  $\approx 1396 \text{ см}^{-1}$ , соответствующую  $-\text{N}=\text{N}-$  колебанию.



Смоделированные на основе B3LYP-D3/pcseg-2 расчетов КР-спектры азоформы (чёрная линия) и гидразонного таутомера (красная линия)

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00314.*

1. Lu, T. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer / T. Lu, F. Chen // Journal of Computational Chemistry. – 2012. – Vol. 33. – No. 5. – P. 580–592.

# РЕЛЯТИВИСТСКИЙ МЕТОД СВЯЗАННЫХ КЛАСТЕРОВ С ПОНИЖЕННЫМ РАНГОМ С УЧЁТОМ ДВУКРАТНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ

Румянцев А.С., Олейниченко А.В., Зайцевский А.В.

Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова  
НИЦ «Курчатовский институт»

Теоретическое моделирование электронной структуры материалов с f-элементами (лантаноидами и актиноидами) требует одновременного учёта релятивистских и корреляционных эффектов с высокой точностью. Наиболее подходящими для этой задачи являются методы, основанные на теории волновой функции, в частности, релятивистский метод связанных кластеров (relativistic coupled cluster, RCC), однако их применение к изучению подобных соединений сопряжено со значительными вычислительными затратами. Существенно снизить вычислительную сложность позволяет использование тензорных разложений для представления молекулярных интегралов и кластерных амплитуд, а также для оптимизации алгоритмов, реализующих рабочие уравнения метода.

Были сформулированы уравнения релятивистского метода связанных кластеров в приближении одно- и двукратных возбуждений (CCSD) в терминах диаграмм Голдстоуна. Разложение Таккера тензора двукратных кластерных амплитуд, как и в нерелятивистском случае [1-4], имеет вид:

$$t_{ai}^{bj} = \sum U_{ai}^X U_{bj}^Y T^{XY}, \quad (1)$$

где  $U_{ai}^X$  – проектор на подпространство сжатых амплитуд,  $T^{XY}$  – тензор сжатых амплитуд. При этом стоит отметить, что эффективный ранг (размер по каждому измерению) тензора  $T^{XY}$  должен приблизительно линейно зависеть от размера системы [5]. Также для снижения вычислительной сложности необходимо использовать представление молекулярных двухэлектронных интегралов в виде разложения:

$$(pr|qs) = \sum B_{pr}^Q B_{qs}^Q. \quad (2)$$

С помощью проекторов, полученных более простыми методами теории многочастичных систем, уравнения метода связанных кластеров были переформулированы в терминах тензора сжатых амплитуд и разложения двухэлектронных интегралов. Таким образом, использование этих подходов позволяет снизить вычислительную сложность релятивистского метода CCSD с  $O(N^6)$  до  $O(N^5)$ , где  $N$  – количество молекулярных спиноров. Выполнена программная реализация уравнений метода RR-RCCD, с помощью которой были проведены пилотные расчёты различных соединений.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 24-73-00076, <https://rscf.ru/project/24-73-00076/>).*

1. Lesiuk M. Quintic-scaling rank-reduced coupled cluster theory with single and double excitations // J. Chem. Phys. 2022. Т. 156, № 6. с. 064103.
2. Lesiuk M. Efficient singular-value decomposition of the coupled-cluster triple excitation amplitudes // J. Comput. Chem. 2019. Т. 40, № 12. с. 1319–1332.
3. Lesiuk M. Implementation of the coupled-cluster method with single, double, and triple excitations using tensor decompositions // J. Chem. Theory Comput. 2019. Т. 16, № 1. с. 453–467.
4. Parrish R.M., Zhao Y., Hohenstein E.G., Martínez T.J. Rank reduced coupled cluster theory. I. Ground state energies and wavefunctions // J. Chem. Phys. 2019. Т. 150, № 16. с. 164118.
5. Oleynichenko A.V. et al. On the rank-reduced relativistic coupled cluster method // J. Chem. Phys., 2025 163, 044113.

## РАСЧЁТ ПОТЕНЦИАЛА ИОНИЗАЦИИ И СРОДСТВА К ЭЛЕКТРОНУ 119 ЭЛЕМЕНТА

Саегараев А.Р.<sup>1</sup>, Скрипников Л.В.<sup>1,2</sup>, Тупицын И.И.<sup>1</sup>, Усов Д.П.<sup>1</sup>,  
Олейниченко А.В.<sup>2,3</sup>, Савельев И.М.<sup>1</sup>, Дулаев Н.К.<sup>1,2</sup>, Шабаев В.М.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет

<sup>2</sup>Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова

НИЦ «Курчатовский институт»

<sup>3</sup>Московский физико-технический институт

Изучение химических свойств сверхтяжёлых элементов является важной задачей, что в значительной степени связано со стремлением определить границы применимости периодического закона, согласно которому свойства элементов в пределах одной группы изменяются плавно. Однако отдельные свойства сверхтяжёлых элементов нередко существенно отличаются от свойств их более лёгких гомологов. Например, в работе [1] было показано, что оганесон обладает положительным сродством к электрону, что принципиально отличает его от других благородных газов. Отличия в электронной структуре сверхтяжёлых элементов по сравнению с их более лёгкими гомологами обусловлены, с одной стороны, возрастающим влиянием релятивистских эффектов, связанных с увеличением заряда ядра [2], а с другой – эффектами электронных корреляций, усиливающимися с ростом числа электронов.

В данной работе проведён высокоточный расчёт потенциала ионизации (ПИ) и сродства к электрону (СЭ) сверхтяжёлого элемента 119 (E119). Электронная корреляция учитывалась в рамках релятивистского односсылочного метода связанных кластеров с однократными, двукратными и пертурбативными трёхкратными возбуждениями (SR-CCSD(T)). Вклады вплоть до трёхкратных и итеративных четырёхкратных кластерных амплитуд в методе SR-CCSDT(Q) были включены для учёта электронной корреляции за пределами модели SR-CCSD(T). Для этой цели был построен компактный базисный набор атомных натуральных орбиталей [3]. Также были учтены взаимодействие Гаунта между электронами и квантово-электродинамические (КЭД) поправки. Подробно проанализированы сходимости по набору базисных функций и числу включённых возбуждений.

Для расчёта ПИ и СЭ E119 использовались две различные схемы построения орбиталей Дирака–Хартри–Фока. Включение амплитуд высоких порядков существенно уменьшает расхождение между расчётами, использующими разные схемы. Увеличение базисного набора приводит к росту ПИ, тогда как СЭ менее чувствительно к добавлению новых функций. Рассчитанные поправки на взаимодействие Гаунта и КЭД-эффекты малы, но не пренебрежимы в пределах оцененной погрешности. Основными источниками неопределённости являются ghi-функции и возбуждения высоких порядков.

Наши итоговые значения для ПИ и СЭ составляют 4.7839(56) и 0.6750(71) эВ соответственно. Эти результаты уточняют предыдущие оценки и предоставляют надёжную теоретическую основу для будущих экспериментов.

1. E. Eliav, U. Kaldor, Y. Ishikawa, and P. Pyykkö, Element 118: The First Rare Gas with an Electron Affinity, *Phys. Rev. Lett.*, 77, 5350 (1996).
2. E. Eliav, S. Fritzsche, and U. Kaldor, Electronic structure theory of the superheavy elements, *Nucl. Phys. A*, 944, 518(2015).
3. A.V. Oleynichenko, A. Zaitsevskii, L.V. Skripnikov, and E.Eliav, Finite-order method to calculate approximate density matrices in the Fock-space multireference coupled cluster theory, *Mol. Phys.*, e2413416 (2024).

# РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ И ИСПУСКАНИЯ 1,4-БИС(3,4-ДИМЕТОКСИФЕНИЛОКСАДИАЗОЛА)-ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

Салькова А.М., Лапыкина Е.А., Гиричева Н.И.

Ивановский государственный университет

Оксадиазолы применяются в качестве функциональных материалов в органических светодиодах (OLED), солнечных батареях, жидких кристаллах, фотоэлектрических компонентах, где они выполняют роль эффективных синих люминофоров и электрон-транспортных компонентов благодаря высокой термической стабильности, флуоресцентным свойствам и способности образовывать тонкие плёнки. Их ключевое технологическое преимущество — способность совмещать светоизлучающие и зарядовые функции в одной молекуле, что упрощает архитектуру OLED-устройств и улучшает их стабильность [1, 2].

Целью данной работы является расчет электронных спектров поглощения и испускания 1,4-бис(3,4-диметоксифенилоксадиазола)-терефталевой кислоты (диМОФОД-ТФК) с использованием методов квантовой химии (TD-DFT/B3LYP/6-311G\*\*). Известно, что данное соединение может существовать в виде двух конформеров — *цис*- и *транс*- формы. Все последующие расчёты были сосредоточены на *транс*-изомере ввиду его термодинамической стабильности в основном электронном состоянии ( $S_0$ ). После поглощения кванта света молекула претерпевает фотовозбуждение из основного синглетного состояния  $S_0$  в п-синглетное возбуждённое состояние  $S_n$ vert. Этот переход является вертикальным, без изменения геометрии молекулы. Далее, после релаксации геометрии в состоянии  $S_n$ opt возможен процесс возврата в основное состояние  $S_0$  с геометрией возбуждённого состояния (geom $S_n$ opt), сопровождающийся испусканием фотона (флуоресценция).

Для диМОФОД-ТФК выполнено моделирование процессов поглощения и испускания (рис. 1).

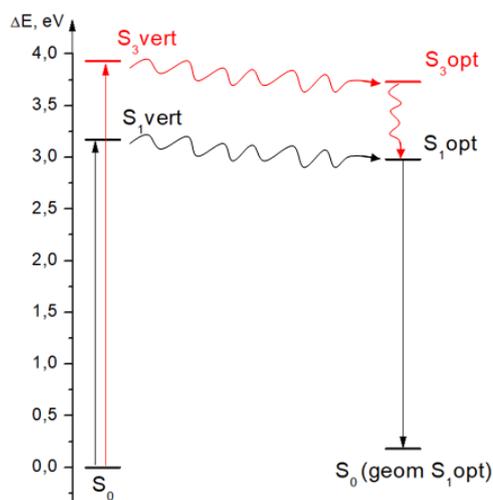


Рис. 1. Электронные переходы при поглощении и испускании фотона для диМОФОД-ТФК. Безызлучательные переходы изображены волнистыми линиями

В рамках метода TD-DFT/B3LYP/6-311G\*\* были вычислены энергии и параметры первых десяти синглетных возбуждённых состояний. Основное внимание уделялось электронным переходам, обладающим ненулевой силой осциллятора ( $f > 0$ ), которые являются оптически разрешёнными и определяют наиболее интенсивные полосы в спектре (рис. 2). К таковым относятся возбуждённые состояния с номерами 1, 3, 6, 7 и 8.

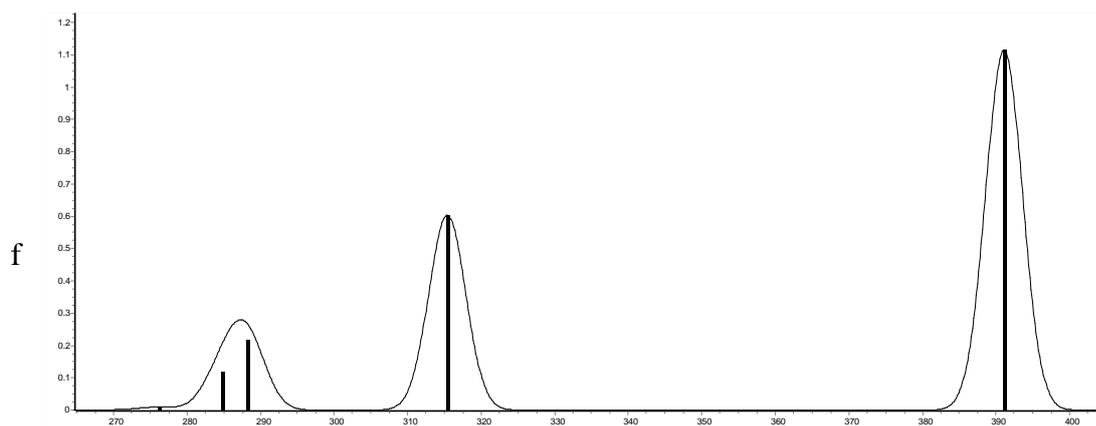


Рис. 2. ЭСП *транс*-диМОФОД-ТФК  $\lambda$ , нм

Результаты расчёта основных характеристик оптически разрешённых возбуждённых состояний представлены в таблице. В ней приведены энергии поглощения ( $E_{\text{погл}}$ ), соответствующие им длины волн и силы осцилляторов ( $f$ ).

Электронно-спектральные характеристики и параметры переходов для оптически разрешённых возбуждённых состояний

$S_n$		$E_{\text{погл}}$ , эВ	$f$	$\lambda_{\text{погл}}$ , нм
1	ВЗМО→НСМО	3.17	1.12	391
3	ВЗМО-2→НСМО	3.93	0.60	316
6	ВЗМО→НСМО+2	4.30	0.22	288
7	ВЗМО-1→НСМО+1	4.35	0.12	285
8	ВЗМО→НСМО+3	4.49	0.01	276

Длина волны в спектре флуоресценции, рассчитанная на основании разницы в энергии  $E(S_{1\text{opt}}) - E(S_{0\text{geom}}S_1)$  (рис. 1), составила 444 нм. Таким образом, *транс*-изомер диМОФОД-ТФК демонстрирует флуоресценцию в синей области видимого спектра с характерным стоксовым сдвигом в 53 нм, обусловленным релаксацией геометрии в возбуждённом состоянии.

Далее было проведено сравнение равновесной геометрии молекулы в основном состоянии  $S_0$  с её геометрией в рассмотренных возбуждённых синглетных состояниях  $S_n$  ( $n = 1, 3, 6, 7, 8$ ). Стоит отметить, что молекула в основном и во всех возбуждённых состояниях имеет плоское строение, при этом межъядерные расстояния изменяются в пределах от 0.01 до 0.03 Å. Максимальные изменения в геометрии возбуждённых состояний молекулы наблюдаются в случае перехода в  $S_1$ . На рис. 3 показан вид канонических МО молекулы, соответствующих переходам (табл.) в различные возбуждённые состояния, а также геометрические параметры молекулы, находящейся в основном  $S_0$  и первом возбуждённом состоянии  $S_1$ . Эти геометрические изменения соответствуют изменению в распределении электронной плотности на ВЗМО и НСМО. Так на НСМО возникают связывающие области между атомами С-С центрального фенильного фрагмента и атомами С-С фенильного и оксадиазольного фрагмента, что приводит к укорочению этих связей в возбуждённом состоянии молекулы. Напротив, появление разрыхляющей области вместо связывающей

между атомами C-N оксадиазольного фрагмента приводит к удлинению связи C-N с 1.310 до 1.332Å (рис. 3) .

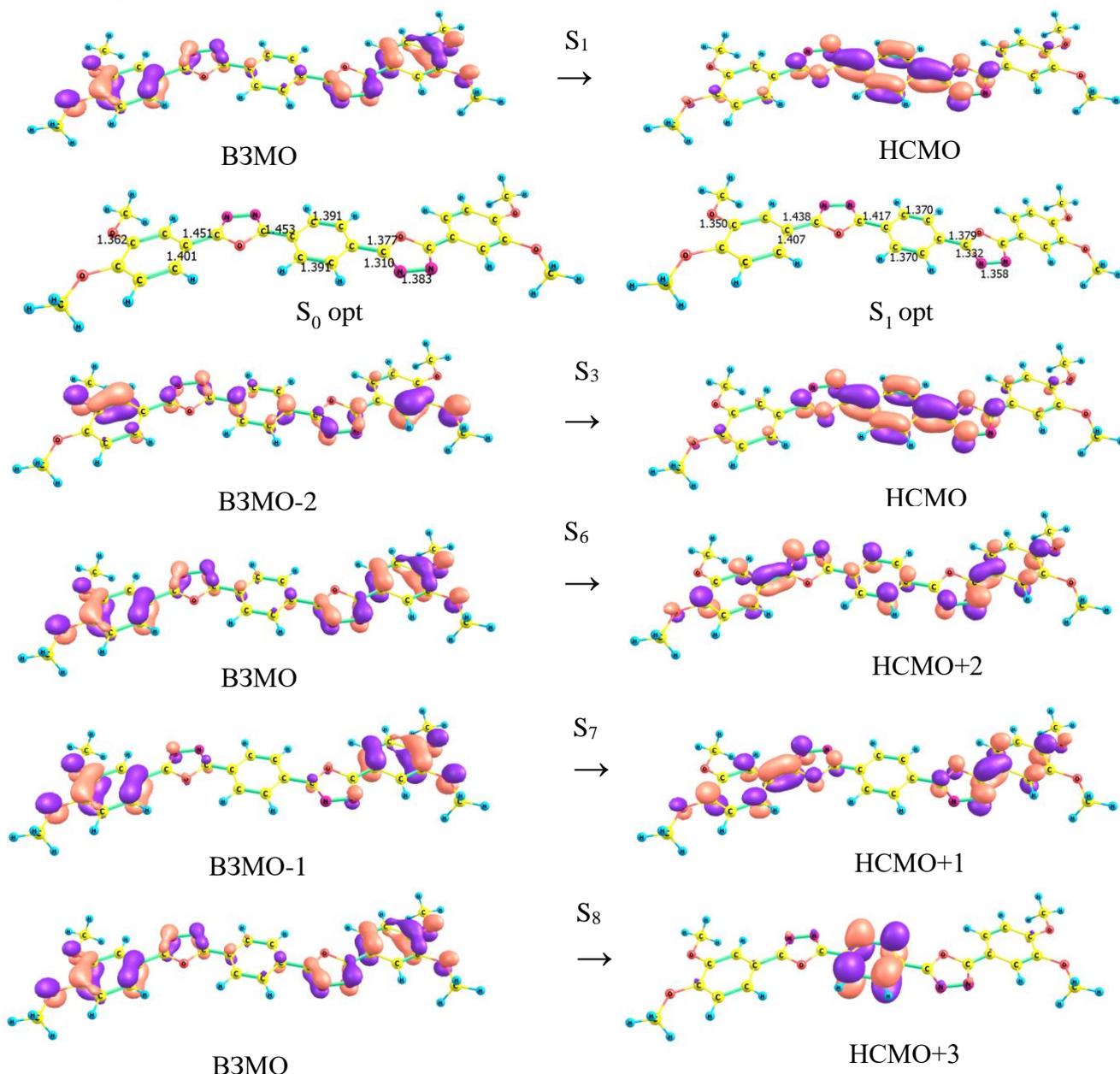


Рис. 3. Вид канонических МО, участвующих в разрешенных электронных переходах

Таким образом, результаты квантово-химического моделирования подтверждают, что *транс*-изомер диМОФОД-ТФК является перспективным синим люминофором с интенсивной флуоресценцией (~444 нм) и выраженным стоксовым сдвигом, обусловленным релаксацией геометрии в возбужденном состоянии. Наибольшие структурные изменения молекулы происходят при переходе из основного в первое возбужденное состояние.

*Работа выполнена при поддержке Минобрнауки (FZZM-2026-0004)*

1. Ch. Yang, Ch. Hsu, P. Chou. Excited State Luminescence of Multi-(5-phenyl-1,3,4-oxadiazol-2-yl) benzenes in an Electron-Donating Matrix: Exciplex or Electropex? // J. Phys. Chem. B, 2010, 114, 756–768.
2. Grasciat V. et al. 1,2,4-Tris(5-aryl-1,3,4-oxadiazolyl)-benzenes: novel  $\lambda$ -shaped fluorescent liquid crystals // Journal of Materials Chemistry C. 2025. Vol. 13. No. 31. pp. 15941-15947.

# ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛЬНО МЕЗОГЕННЫХ Н-КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ 4(3'-ГИДРОКСИПРОПИЛОКСИ)-4''-ЦИАНОАЗОБЕНЗОЛА И ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДИНА

Семенова П.С., Федоров М.С.

Ивановский государственный университет

В настоящее время одним из наиболее развивающихся направлений в химии жидких кристаллов является создание новых супрамолекулярных комплексов за счет нековалентных взаимодействий. Формируемые водородной связью системы между комплементарными как мезогенными, так и немезогенными компонентами являются объектами исследования данного научного направления. При этом большое внимание уделяется таким компонентам как азосоединения, так как азогруппа способна обеспечивать фотоактивность полученных систем, которая проявляется в фотоизомеризации под действием УФ-излучения, что позволяет создавать системы с «переключаемой» мезофазой [1, 2].

В данной работе описывается квантово-химическое исследование геометрического и электронного строения потенциально мезогенных Н-комплексов на основе азосоединения 4(3'-гидроксипропилокси)-4''-цианоазобензола (3-GAOSA) (рис. 1) и 4,4'-бипиридина и его структурных аналогов с различными мостиковыми группами. Отметим, что молекула 3-GAOSA является моделью мезогенных 4(*n*'-гидроксиалкилокси)-4''-цианоазобензолов. Основная часть расчетов выполнена с использованием DFT(B3LYP)/сс-pVTZ в программе Gaussian09, визуализация выполнена с помощью программы ChemCraft.

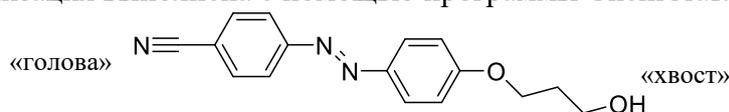


Рис. 1. Геометрическое строение молекулы 4(3'-гидроксипропилокси)-4''-цианоазобензола

Первым этапом с помощью методов квантовой химии были изучены конформационные свойства 4(3'-гидроксипропилокси)-4''-цианоазобензола, а также геометрическое и электронное строение его конформеров. Анализируя потенциальные функции внутреннего вращения фрагментов 3-GAOSA молекулы было найдено 8 конформеров, из которых устойчивыми являются 4 *транс*-конформера. В процессе конформационного поиска не учитывались конформации алкильного фрагмента, так как в конденсированной фазе они имеют вытянутую вдоль длинной оси молекулы форму. При этом важно отметить, что наиболее выгодный, из полученных, конформер аналогичен структуре, стабилизированной в кристалле [3]. Так как в процессе самосборки для исследуемых систем возможны различные варианты конкурирующих межмолекулярных взаимодействий как между молекулами азосоединения, так и между двумя комплементарными компонентами, нами были сформированы различные гомо- и гетеромолекулярные Н-комплексы. При этом мы основывались на результатах анализа кристаллографической базы данных (КБД) [4–6]. Для всех Н-комплексов выполнена полная геометрическая оптимизация и расчет частот колебаний.

Гомомолекулярные Н-комплексы представляют собой димеры соединения 3-GAOSA. Анализ КБД показал, что у родственных для исследуемой молекулы 3-GAOSA соединений, в кристаллической фазе наблюдается ассоциация молекул за счет межмолекулярных Н-связей. Причем, так как в молекуле присутствует несколько акцепторов Н-связи, возможны различные варианты ассоциаций, которые необходимо учитывать при анализе результатов самоорганизации в системах с участием 3-GAOSA. Нами было рассмотрено три возможных варианта межмолекулярных взаимодействий: «голова-хвост», «хвост-хвост» и «хвост-азогруппа». Стоит отметить, что вариант «голова-хвост» может быть реализован как в формате линейного димера с одной водородной связью, так и димера с двумя Н-связями,

сформированного в виде замкнутого цикла (голова–хвост<sub>цикл</sub>). В качестве примера на рисунке 2 приведено геометрическое строение димера «голова-хвост». Для всех димеров рассчитаны энергии комплексообразования ( $E_{\text{комп.}}$ ), определены геометрические и спектральные характеристики Н-связей, а также рассчитаны энергии донорно-акцепторного взаимодействия натуральных орбиталей, участвующих в образовании Н-связи (таблица 1).

Энергия комплексообразования рассчитывалась следующим образом:

$$E_{\text{комп.}} = E_{\text{дим.}} - 2E_{\text{исх.}},$$

где  $E_{\text{комп.}}$  – энергия комплексообразования,  $E_{\text{дим.}}$  – электронная энергия димера,  $E_{\text{исх.}}$  – электронная энергия исходной молекулы.

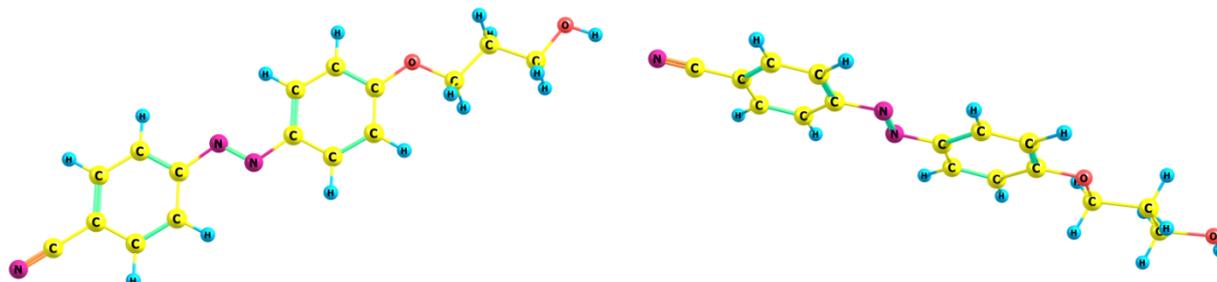


Рис. 2. Димер молекулы 3-GAOSA типа «голова-хвост»

Таблица 1

Основные характеристики димеров и Н-связей в них  
(Ac – акцептор водородной связи, атом N или O)

Димер	$E_{\text{комп.}}$ , ккал/моль	$r(\text{Ac}\cdots\text{H})$ , Å	$r(\text{O}-\text{H})$ , Å	$\angle\text{O}-\text{H}\cdots\text{Ac}$ , °	$\Delta\nu_{\text{O}-\text{H}}$ , см <sup>-1</sup>	$E^{(2)}$ , ккал/моль
голова–хвост	-6.64	2.023	0.968	176.6	108	6.12
хвост–хвост	-6.18	1.905	0.970	162.5	164	8.93
хвост–азогруппа	-5.08	2.015	0.974	171.4	250	-
голова–хвост <sub>цикл</sub>	-4.02	2.167	0.967	155.0	83	1.88

Квантово-химические расчеты показали, что несколько димерных форм могут быть рассмотрены в качестве наиболее вероятных, так как различные рассмотренные характеристики не имеют общей тенденции и для некоторых димеров имеют довольно близкие значения. Поэтому в дальнейшей части работы при анализе результатов самоорганизации исследуемых систем были учтены разные димерные формы молекулы.

Далее нами были смоделированы Н-комплексы с 4,4'-бипиридином и его структурными аналогами, имеющими следующие мостиковые группы X:  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $-\text{S}=\text{S}-$ ,  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  и  $-\text{N}=\text{N}-$  (Py-X-Py). Рассмотрены комплексы состава 1:1 и 2:1. Общая структурная формула исследуемых Н-комплексов состава 1:1 представлена на рисунке 3.

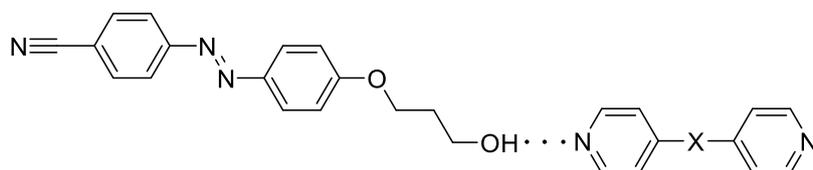


Рис. 3. Структурная формула исследуемых Н-комплексов состава 1:1, где X:  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ,  $-\text{S}=\text{S}-$ ,  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  и  $-\text{N}=\text{N}-$

Отметим, что все данные представлены именно для этого варианта комплексов, так как комплексы состава 2:1 имеют аналогичные тенденции изменения рассматриваемых характеристик в ряду исследуемых систем. Пример геометрического строения Н-комплекса молекулы 3-GAOSA со структурным аналогом 4,4'-бипиридина, имеющего мостиковую группу  $-\text{C}\equiv\text{C}-$ , состава 2:1 соответственно приведен на рисунке 4.

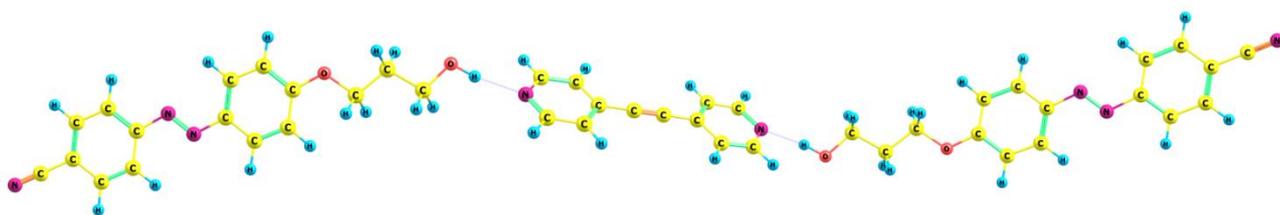


Рис. 4. Геометрическое строение Н-комплекса молекулы 3-GAOSA с  $\text{Pu}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Pu}$  состава 2:1 соответственно

При квантово-химическом моделировании Н-комплексов, кроме функционала B3LYP/сс-pVTZ, не учитывающего дисперсионного взаимодействия, был использован и B97D/6-311++G\*\*, позволяющий учитывать дисперсионное взаимодействие. В таблицах 2 и 3 представлены энергетические, геометрические и спектральные характеристики Н-связей в Н-комплексах, а также димера типа «голова-хвост» для сравнения выгодности образования Н-комплексов из ассоциатов исходных молекул, полученных с помощью двух функционалов.

Таблица 2

Характеристики Н-связей в димере «голова-хвост» и в Н-комплексах (B3LYP/сс-pVTZ)

Н-комплекс с X / димер	$E_{\text{комп.}}$ , ккал/моль	$r(\text{N}\cdots\text{H})$ , Å	$r(\text{O}-\text{H})$ , Å	$\angle\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ , °	$\Delta\nu_{\text{O}-\text{H}}$ , $\text{cm}^{-1}$
Димер «голова-хвост»	-6.64	2.023	0.968	176.6	108
-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-7.89	1.904	0.976	167.5	327
-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-7.86	1.905	0.976	167.4	326
-CH=CH-	-7.78	1.907	0.976	166.9	322
-	-7.56	1.914	0.976	166.3	309
-S-S-	-7.54	1.914	0.977	166.0	307
-C≡C-	-7.48	1.917	0.977	166.0	305
-N=N-	-7.30	1.922	0.977	166.0	298

Таблица 3

Характеристики Н-связей в димере «голова-хвост» и в Н-комплексах (B97D/6-311++G\*\*)

Н-комплекс с X / димер	$E_{\text{комп.}}$ , ккал/моль	$r(\text{N}\cdots\text{H})$ , Å	$r(\text{O}-\text{H})$ , Å	$\angle\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ , °	$\Delta\nu_{\text{O}-\text{H}}$ , $\text{cm}^{-1}$
Димер «голова-хвост»	-6.24	2.060	0.972	170.9	129
-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	-9.03	1.857	0.986	176.6	421
-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-9.04	1.860	0.986	175.9	420
-CH=CH-	-8.85	1.861	0.986	176.6	416
-	-8.66	1.868	0.985	176.2	401
-S-S-	-8.66	1.868	0.985	176.4	398
-C≡C-	-8.58	1.868	0.985	177.1	400
-N=N-	-8.38	1.876	0.984	176.5	388

В таблице 3 приведены энергии комплексообразования, а также длина Н-связи, длина связи О-Н, валентный угол при Н-связи и смещение частоты валентного колебания связи О-Н при переходе от отдельной молекулы к комплексу или димеру. Сравнивая данные из двух таблиц, можно сделать вывод, что тенденции изменений различных параметров совпадают для двух функционалов DFT. Таким образом, для расчетов может быть использован менее затратный функционал B3LYP/сс-pVTZ.

Из таблиц видно, что длина Н-связи во всех Н-комплексах значительно короче, чем в димере. При этом длина ковалентной связи О-Н, а также  $\Delta\nu_{\text{O}-\text{H}}$  больше в Н-комплексах, чем

в димере. Все это говорит о более прочных Н-связях в случае Н-комплекса. Из данных таблиц также следует, что наименее прочным Н-комплексом является комплекс с мостиковой группой  $-N=N-$ , а наиболее прочные комплексы образуются в случае мостиковых групп  $-C_6H_4-$  и  $-CH_2-CH_2-$ .

Выполненное исследование позволяет предполагать, что в рассматриваемых системах будут разрушаться димеры и формироваться Н-комплексы с Н-связями различной силы, зависящей от природы мостиковой группы в  $R_u-X-R_u$ .

Для подтверждения выводов о формировании исследуемых Н-комплексов из димеров, нами были выполнены расчеты термодинамических характеристик реакций комплексообразования для системы, состоящей из молекулы 3-GAOSA и молекулы 4,4'-бипиридина. Было рассмотрено 4 различные реакции, приводящие к образованию Н-комплекса состава 2:1. Изменения величин энергии Гиббса реакций приведены в таблице 4.

Таблица 4

Энергии Гиббса ( $\Delta G^0_{298}$ ) различных реакций комплексообразования (В – 3-GAOSA, С – 4,4'-бипиридин)

Реакция	$\Delta G^0_{298}$ , ккал/моль	
	B3LYP/cc-pVTZ	B97D/6-311++G**
$V \cdots V + C \rightarrow V \cdots C \cdots V$	1.546	-1.249
$V \cdots V + 2C \rightarrow 2V \cdots C$	0.859	-2.104
$V \cdots C + V \rightarrow V \cdots C \cdots V$	3.235	0.436
$V \cdots C + \frac{1}{2}V \cdots V \rightarrow V \cdots C \cdots V$	1.975	-0.197

Из данных таблицы 4 видно, что метод B3LYP не дает отрицательных значений  $\Delta G^0_{298}$  для всех четырех реакций, однако, все они близки к нулю. При этом функционал B97D дает отрицательные значения  $\Delta G^0_{298}$  для трех реакций. Следует отметить, что оба метода показывают одинаковую тенденцию: наиболее вероятным способом самоорганизации можно считать реакцию 2, когда из димера и двух молекул 4,4'-бипиридина формируется два Н-комплекса состава 1:1, а наименее вероятной можно считать реакцию формирования Н-комплекса состава 2:1 из Н-комплекса 1:1 и молекулы 4,4'-бипиридина. Из полученных данных можно сделать вывод о возможности формирования Н-комплексов на основе 4(3'-гидроксипропилокси)-4''-цианазобензола и производных пиридина.

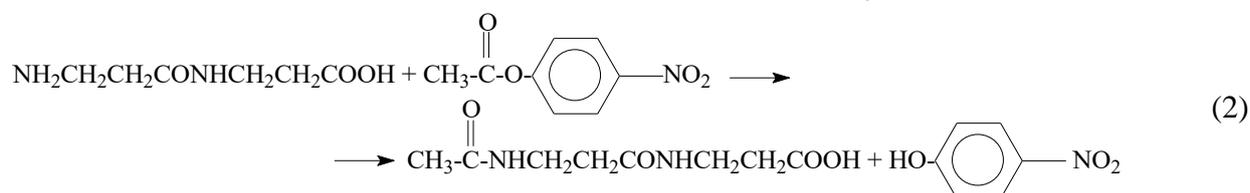
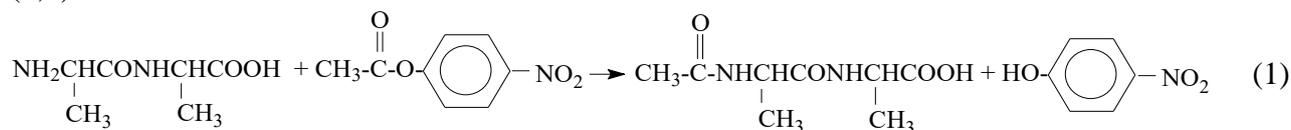
1. Merritt I.C.D., Jacquemin D., Vacher M Cis  $\rightarrow$  trans photoisomerisation of azobenzene: a fresh theoretical look // Physical Chemistry Chemical Physics. 2021. V. 23, №35. P. 1-3.
2. Yu H., Liu H., Kobayashi T. Fabrication and photoresponse of supramolecular liquid-crystalline microparticles // ACS Appl. Mater. Interface. 2011. V. 3. P. 1333–1340.
3. Сырбу Св.А., Анцышкина А.С., Садиков Г.Г., Родникова М.Н., Киселев М.Р., Бурмистров В.А., Кувшинова С.А., Сырбу А.А. Кристаллическая структура и мезоморфные свойства 4-( $\omega$ -гидрокси)октилокси-4'-цианазобензола // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2011. Вып. 4, № 38. С. 23-31.
4. Zugenmaier P., Heiske A. The molecular and crystal structures of a homologous series of bipolar, mesogenic biphenyls –  $HO(CH_2)_nOC_6H_4.C_6H_4CN$  // Liquid Crystals. 1993. V. 15, № 6. P. 835–849.
5. Joost de W., Gert O. R., Gerrit ten B., Auke M. 4-(4-Ethylphenyldiazenyl)phenol // Crystallographic communications. 2008. V. 64, № 6. P. 1048.
6. Lu R., Zhang M., Han L., Wanga B. and Wanga H. Bis{6-[4-(2-ethoxyphenyldiazenyl)phenoxy]hexanol}monohydrate // Crystallographic communications. 2009. V. 65, № 3. P. 509.

# КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ АЦИЛИРОВАНИЯ $\alpha$ -АЛАНИЛВАЛИНА И $\beta$ -АЛАНИЛ- $\beta$ -АЛАНИНА 4-НИТРОФЕНИЛАЦЕТАТОМ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Серова Т.А., Шамкова Н.А., Кочетова Л.Б., Кустова Т.П.

Ивановский государственный университет

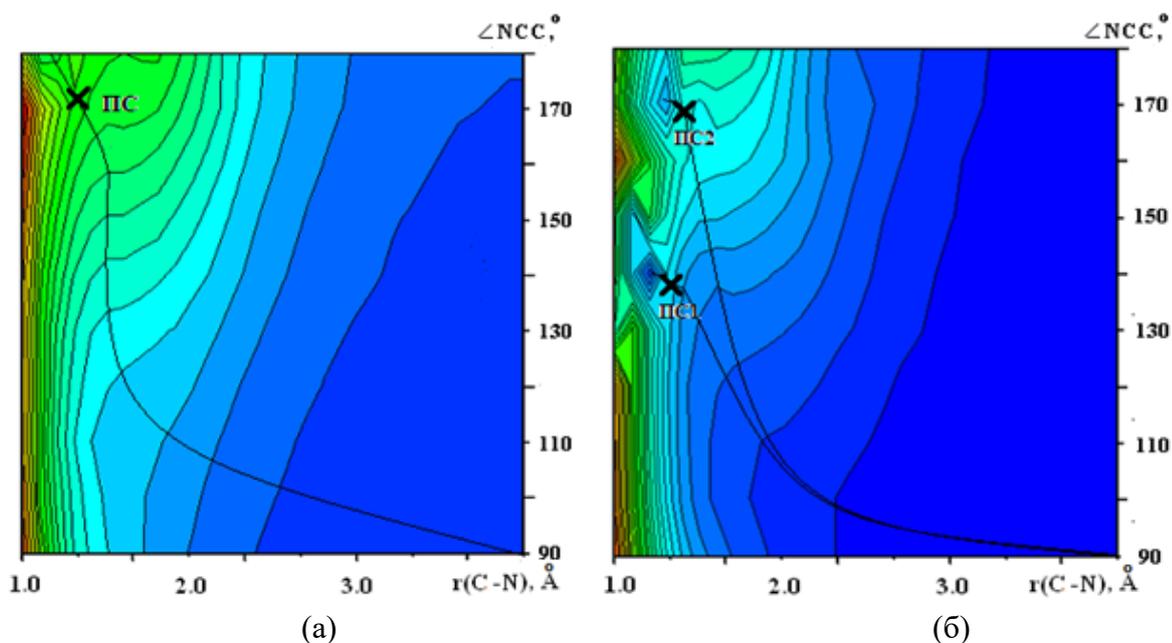
В настоящей работе, в продолжение проводившихся ранее исследований, методом *RHF/6-31G(d)* в рамках программного пакета Firefly 7.1G [1] проведено квантово-химическое исследование механизма реакций ацилирования дипептидов:  $\alpha$ -аланилвалина и  $\beta$ -аланил- $\beta$ -аланина с 4-нитрофениловым эфиром уксусной кислоты в газовой фазе (4-нитрофенилацетатом, 4-НФА). Изученные реакции протекают в соответствии с уравнениями (1,2):



Моделируемые молекулярные системы содержат по 43 атома, что довольно много, поэтому расчет полных ППЭ реакций при варьировании всех  $3N-6$  координат систем не представляется возможным. Нами рассчитаны трехмерные поверхности потенциальной энергии указанных процессов в координатах угла атаки молекулы дипептида (нуклеофила) на карбонильную группу 4-НФА ( $\angle\text{NCC}$ ) и расстояния между атомами азота аминогруппы дипептида и углерода карбонильной группы сложного эфира, образующими связь в целевом продукте реакции  $r(\text{C-N})$ . Расстояние  $r(\text{C-N})$  меняли от 4.0 Å до 1.0 Å с шагом 0.1 Å. Угол  $\angle\text{NCC}$  варьировали от 90°, что соответствовало аксиальной атаке нуклеофила, до 180°, что соответствовало фронтальной атаке, с шагом 10°. В каждой точке ППЭ указанные координаты фиксировали, и оптимизировали геометрию системы.

Седловые точки, соответствующие активированным комплексам (АК) реакций локализовали на основании анализа полученной ППЭ, геометрические и энергетические характеристики АК рассчитывали с помощью процедуры SADPOINT. Величины энергий активации рассчитывали как разность полных энергий реагентов и переходных состояний. На рис. показаны контурные карты рассчитанных потенциальных поверхностей.

Контурная карта ППЭ реакции  $\alpha$ -Ala-Valc 4-НФА (рис. а) выглядит типично для реакций аминокислот и дипептидов со сложными эфирами [2-4]. На ней есть единственный путь минимальной энергии, который начинается аксиальной атакой нуклеофила под углом  $\angle\text{NCC} = 90^\circ$ . При дальнейшем сближении молекул реагентов угол атаки увеличивается до  $\approx 170^\circ$  в переходном состоянии (ПС) и  $\approx 180^\circ$  - в продукте реакции. Единственная седловая точка на ППЭ достигается при  $\angle\text{NCC} = 172.1^\circ$  и  $r(\text{C-N}) \approx 1.407$  Å. Продукты реакции образуются в минимуме при  $\angle\text{NCC} = 177.1^\circ$  и  $r(\text{C-N}) \approx 1.220$  Å. Параллельно с образованием ацетилированного дипептида происходит образование и молекулы побочного продукта - 4-нитрофенола. На это указывают длины разрыхляющихся связей С-О и Н-Н, которые в ПС составляют, соответственно, 2.164 Å и 1.095 Å, а в минимуме, соответствующем продуктам, - 3.702 Å и 3.512 Å; и длина образующейся связи, Н-О, которая в ПС составляет 3.505 Å, а в продукте - 0.957 Å.



ППЭ реакций  $\alpha$ -Ala-Val с 4-НФА (а) и  $\beta$ -Ala- $\beta$ -Ala с 4-НФА (б) в газовой фазе.  
 × – переходные состояния реакций

В случае ППЭ реакции  $\beta$ -Ala- $\beta$ -Ala с 4-НФА (рис. б) нельзя сказать, что ее вид типичен для родственных реакций [2-4], т.к. на ней присутствует два пути минимальной энергии, которые, начинаясь одинаково, расходятся в конце, и приводят к образованию продуктов с разной геометрией, несколько отличающихся по устойчивости. На каждом из путей присутствует единственная седловая точка. Оба маршрута реакции начинаются аксиальной атакой молекулы дипептида на реакционный центр под углом  $\angle NCC = 90^\circ$ . Седловые точки соответствуют двум переходным состояниям на двух маршрутах (при  $r(C-N) \approx 1.3 \text{ \AA}$ ) и угле  $\angle NCC \approx 135^\circ$  - ПС1 на первом маршруте, при  $r(C-N) \approx 1.4 \text{ \AA}$  и угле  $\angle NCC \approx 165^\circ$  - ПС2 на втором маршруте. Минимумы, соответствующие продуктам реакции соответствуют  $r(C-N) = 1.2 \text{ \AA}$  и  $\angle NCC = 140^\circ$ ,  $r(C-N) = 1.3 \text{ \AA}$  и  $\angle NCC = 170^\circ$ . На образование молекулы 4-нитрофенола (побочного продукта) указывают длины разрыхляющихся и образующихся связей С-О, Н-Н и Н-О. В ПС1 разрыхляющиеся связи С-О и Н-Н составляют, соответственно,  $1.544 \text{ \AA}$  и  $1.020 \text{ \AA}$ , а в минимуме, соответствующем продуктам, –  $4.647 \text{ \AA}$  и  $3.534 \text{ \AA}$ ; длина образующейся связи Н-О в ПС1 составляет  $1.852 \text{ \AA}$ , а в соответствующем продукте –  $0.954 \text{ \AA}$ . В ПС2 связи С-О и Н-Н составляют  $2.870 \text{ \AA}$  и  $1.024 \text{ \AA}$ , а в минимуме, соответствующем продуктам, –  $4.069 \text{ \AA}$  и  $2.860 \text{ \AA}$ ; длина образующейся связи Н-О в ПС1 составляет  $3.776 \text{ \AA}$ , а в продукте –  $0.951 \text{ \AA}$ .

Вместе с тем, формы потенциальных поверхностей обеих реакций, где присутствует единственная седловая точка на каждом из маршрутов, и отсутствуют минимумы, соответствующие промежуточным продуктам реакций, указывают на реализацию в изучаемых процессах механизма бимолекулярного согласованного нуклеофильного замещения. Этот же механизм был установлен нами ранее для газофазных реакций других дипептидов со сложными эфирами карбоновых кислот [2].

В табл. приведены результаты расчета структурных характеристик активированных комплексов изученных реакций.

Реакционный центр в АК реакции 4-НФА с  $\alpha$ -Ala-Val имеет конфигурацию искаженного тетраэдра, что характерно для ПС реакций аминсоединений со сложными эфирами. Формирование такой конфигурации является следствием изменения угла атаки нуклеофила в ходе его сближения с карбоксильной группой сложного эфира. Сумма порядков рвущейся и образующейся связи в АК близка к единице, что свидетельствует об образовании синхронного переходного состояния, характерного для реакций, протекающих без образования

интермедиатов. В реакции 4-НФА с  $\beta$ -Ala- $\beta$ -Ala реакционные центры в АК1 и АК2 также имеют конфигурацию искаженного тетраэдра. Сумма порядков рвущейся и образующейся связи в АК1 и АК2 превышает единицу, что свидетельствует об образовании сжатых переходных состояний, характерных для реакций, протекающих по бимолекулярному согласованному механизму. АК2 более продуктоподобное – в нем порядок новой связи С-N выше, а порядок рвущейся связи С-O значительно меньше, чем в АК1.

Структурные характеристики АК реакций 4-НФА с  $\alpha$ -Ala-Val (АК) и  $\beta$ -Ala- $\beta$ -Ala (АК1) и (АК2) в газовой фазе

Параметр	Значение		
	АК	АК1	АК2
Длина связи С-N, Å	1.407	1.319	1.416
Порядок связи С-N	0.78	0.937	0.944
Длина связи С-O, Å	2.164	1.544	2.870
Порядок связи С-O	0.19	0.730	0.003
Длина связи Н-N, Å	1.095	1.020	1.024
Расстояние Н-O, Å	3.505	1.852	3.776
$\angle$ NCC, °	172.1	134.11	165.49

Рассчитанные энергии активации изученных реакций составили 304.3 кДж/моль – в реакции с участием  $\alpha$ -Ala-Val и 201.6 кДж/моль и 341.2 кДж/моль – в реакции с участием  $\beta$ -Ala- $\beta$ -Ala для маршрутов с АК1 и АК2, соответственно. Рассчитанные величины укладываются в интервал рассчитанных ранее величин энергетических барьеров реакций с участием сложных эфиров: 45-622 кДж/моль. При этом для реакции с участием  $\beta$ -Ala- $\beta$ -Ala протекание по первому маршруту намного предпочтительнее. Высокие значения энергий активации обеих изученных реакций объясняются тем, что моделирование реакций проводили в газовой фазе без учета сольватации. Из литературы известно, что учет эффектов растворителя в квантово-химическом моделировании реакций существенно снижает энергетические барьеры процессов [5].

Следует также отметить, что определенный вклад в высокий энергетический барьер реакции 4-НФА с  $\alpha$ -Ala-Val может вносить пространственный фактор: протекание реакции может затрудняться наличием объемного заместителя у валина в составе дипептида, создающего стерические препятствия при атаке нуклеофила на карбонильный углерод сложного эфира.

Рассчитанные значения энергий активации обоих возможных маршрутов реакции 4-НФА с  $\beta$ -Ala- $\beta$ -Ala существенно ниже, чем в газофазной реакции  $\beta$ -Ala- $\beta$ -Ala с незамещенным ФА (622 кДж/моль) [4], что согласуется с данными кинетического эксперимента, согласно которым введение нитрогруппы в феноксидное кольцо сложного эфира увеличивает скорость ацилирования.

1. Granovsky A.A. Firefly version 7.1.G. [www http://classic.chem.msu.su /gran/firefly/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html).
2. Кочетова Л.Б., Кустова Т.П., Троицкая У.В., Бондарь В.В. Квантово-химическое моделирование механизмов ацилирования дипептидов на основе  $\alpha$ - и  $\beta$ -аланинов в газовой фазе // Бутлеровские сообщения. 2023. Т. 74, № 5. С. 14–23.
3. Кочетова Л.Б., Кустова Т.П. Квантово-химическое моделирование механизма ацилирования глициллейцина фенилацетатами в газовой фазе // Бутлеровские сообщения. 2024. Т. 80, № 10. С. 8–17.
4. Кочетова Л.Б., Кустова Т.П., Бондарь В.В. Квантово-химическое моделирование механизма ацетилирования гидрата  $\beta$ -аланил- $\beta$ -аланина фенилацетатом // Бутлеровские сообщения А. 2025. Т. 10, № 2. Id. 8.
5. Кочетова Л.Б. Кинетические закономерности и механизмы реакций амидообразования: Дисс... докт. хим. наук. Иваново. 2017. 355 с.

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КВАНТОВОЙ ХИМИИ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ СТРУКТУР, СПЕКТРАЛЬНЫХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ И РЕДОКС-ПОТЕНЦИАЛОВ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ И НИКЕЛЯ В РАСТВОРАХ

Серов Н.Ю.<sup>1,2</sup>, Аксенин Н.С.<sup>2</sup>, Бухаров М.С.<sup>2</sup>, Штырлин В.Г.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр РАН

<sup>2</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет  
Химический институт им. А.М. Бутлерова

Изучение координационных соединений (КС) в растворах представляет собой важную задачу для развития таких областей, как гомогенный катализ, экстракционные и аналитические процессы, а также для разработки лекарств на основе комплексов. Однако чисто экспериментальными методами, в виду их сложности и ограниченности для описания КС в растворах, как правило, не обойтись. Так, например, в растворах отсутствуют прямые и доступные методы для установления пространственной структуры, в отличие от твердой фазы, для которой можно определить молекулярную структуру и упаковку методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа. Кроме того, описание лабильных КС в растворах часто осложняется сосуществованием нескольких комплексных форм в растворе. В таких случаях очень хорошим инструментом оказываются методы квантовой химии, благодаря которым можно получить структуру, а также смоделировать различные параметры координационных соединений в растворах.

Наиболее успешным для досконального изучения комплексов в растворе является сочетание экспериментальных и расчетных методов [1, 2]. Так, составы КС в растворе можно установить с помощью таких методов, как рН-потенциометрия, спектрофотометрия, ядерно-магнитная релаксация и др. Косвенную информацию о структуре (координационное окружение, способы координации лигандов) можно получить на основе спектральной информации (многоволновая спектрофотометрия, метод электронно-парамагнитного резонанса и др.) и сопоставления констант образования различных КС. Саму же структуру комплекса в растворе можно получить с помощью квантово-химических расчетов. Кроме того, сопоставляя значения энергии для оптимизированных изомерных структур, а также их рассчитанных параметров с экспериментальными, можно сделать вывод о преобладающем в растворе конкретном изомере координационного соединения (или о сосуществовании изомеров).

В настоящей работе методы квантовой химии использованы для углубления представлений о системах меди и никеля с фосфорилированными дитиокарбаматами (PDTC) и N,O-содержащими лигандами в водных растворах. Расчеты выполнены в программе ORCA [3] методом DFT на уровне B3LYP/def2-TZVPPD с учетом дисперсии D3 [4]. Для расчетов «объемных» комплексов (биядерных форм и т.п.) использовался композитный метод  $r^2$ SCAN-3c [5], который можно назвать «швейцарским ножом» в области квантовой химии. Для учета эффектов растворителя использовались континуальные модели C-PCM [6] и SMD [7].

Хорошо известно, что *бис*-комплексы меди (II) с обычными дитиокарбаматами в органических растворителях не содержат аксиальных лигандов и имеют плоскоквадратную структуру [8], однако будет ли аналогичная ситуация при переходе к фосфорилированным дитиокарбаматам и водным растворам, было заранее неясно. Для проверки выполнены расчеты комплексов меди (II), содержащие в экваториальной плоскости два фосфорилированных дитиокарбаматных лиганда, а также одну или две молекулы воды в аксиальных положениях. В ходе оптимизации молекулы воды покидают координационные позиции (рисунок 1), при этом атомы водорода оказываются ориентированными к атомам серы дитиокарбаматных лигандов. Такой уход молекул воды из аксиальных положений в ходе оптимизации позволяет говорить о том, что в данных КС медь (II) имеет

плоскоквадратное координационное окружение, как и с обычными дитиокарбаматами. При этом в *бис*-комплексах с типичными N,O-содержащими лигандами медь (II) является пентакоординированной (рисунок 2), что хорошо согласуется с литературными данными [2].

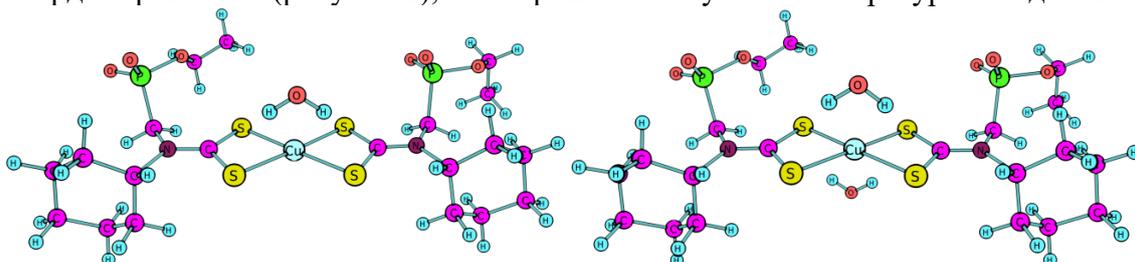


Рис. 1. Оптимизированные структуры комплекса  $\text{Cu}(\text{sHex}(\text{OEt})\text{PDTC})_2^{2-}$  с одной (слева) и двумя (справа) молекулами воды

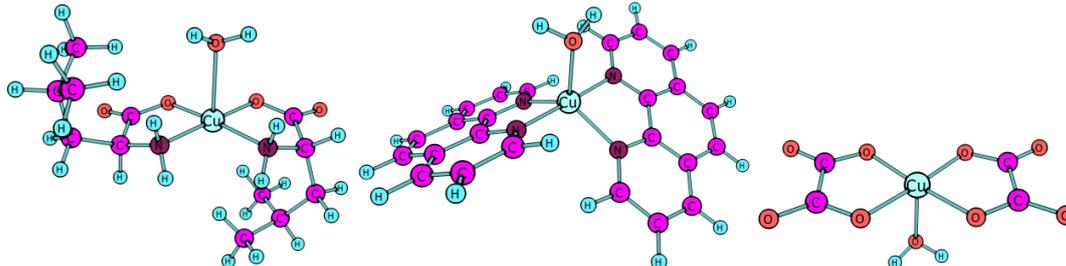


Рис. 2. Оптимизированные структуры *бис*-комплексов меди (II) с лейцином (слева), фенантролином (в центре) и щавелевой кислотой (справа), содержащие одну молекулу воды

Следует отметить, что аналогичные *бис*-комплексы никеля (II) с фосфорилированными дитиокарбаматами так же являются плоскоквадратными по результатам выполненных расчетов, при этом в *бис*-комплексах с обычными N,O-содержащими лигандами никель (II), как правило, имеет октаэдрическое окружение (рисунок 3).

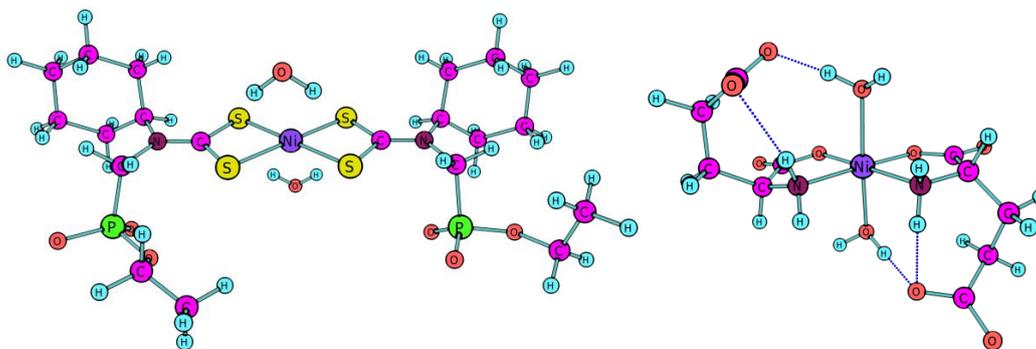


Рис. 3. Оптимизированные структуры комплексов никеля (II) с фосфорилированным дитиокарбаматом (слева) и глутаминовой кислотой (справа), содержащие две молекулы воды

Квантово-химические расчеты могут не только помочь с установлением структур комплексных соединений в растворах. Так, экспериментально был обнаружен такой факт, что в кислых средах в растворах меди (II) с фосфорилированными дитиокарбаматами при стоянии наблюдается сдвиг максимума поглощения в коротковолновую область. Было сделано предположение, что происходит окисление до *бис*-дитиокарбаматного комплекса меди (III). Для проверки этого предположения методом TD-DFT были получены спектры *бис*-форм для металла в обеих степенях окисления. Установлено, что полученный при аппроксимации Гауссовой функцией расчетный спектр для меди (II) достаточно хорошо согласуется с соответствующим экспериментальным спектром, а при переходе к меди (III) действительно наблюдается сдвиг максимума в коротковолновую область, однако рассчитанный эффект несколько завышен по сравнению с наблюдаемым экспериментально.

Еще одним возможным способом применения квантовой химии в области координационных соединений является оценка констант образования комплексов. На первый взгляд, привлекательным выглядит простой расчет константы равновесия исходя из энергии Гиббса реакции образования координационного соединения из металла и лигандов. Однако существенную коррективу в это вносит то, что ион металла в растворе существует не сам по себе, а в виде сольватированного иона, следовательно, при координации лиганда происходит замещение молекул растворителя и их переход в объем раствора. Отсюда требуется корректный расчет исходного сольватированного иона и высвобождающихся молекул растворителя, что в случае таких ассоциированных растворителей, как вода, является очень сложной задачей. Поэтому получающиеся константы образования могут отличаться от экспериментальных на десятки порядков. Альтернативным подходом является использование референсного комплекса – в этом случае на основе рассчитанной энергии Гиббса перехода одного комплекса в другой путем замещения лигандов вычисляется константа равновесия, а из нее и известной константы одного из комплексов – константа образования второго комплекса [9]. При этом получающиеся рассчитанные константы достаточно хорошо согласуются с экспериментальными значениями.

Квантовая химия может оказать и хорошую помощь в интерпретации наблюдаемых редокс-превращений комплексов. Так, использование в настоящей работе методики для расчета потенциалов окисления КС, описанной в литературе [10], позволило объяснить наблюдаемый в циклических вольтамперограммах дополнительный пик после окисления бис-дитиокарбаматного комплекса меди (II) в соответствующий комплекс меди (III) как окисление координированного лиганда в составе формы с гидроксогруппой.

1. Serov N.Yu., Shtyrilin V.G., Bukharov M.S., Ermolaev A.V., Gilyazetdinov E.M., Urazaeva K.V., Rodionov A.A. Complex structures, formation thermodynamics and substitution reaction kinetics in the copper(II) – glycyglycyl-L-tyrosine – L/D-histidine systems // *Polyhedron*. 2022. Vol. 228. Art. 116176.
2. Bukharov M.S., Shtyrilin V.G., Mamin G.V., Stapf S., Mattea C., Mukhtarov A.Sh., Serov N.Yu., Gilyazetdinov E.M. Structure and dynamics of solvation shells of copper(II) complexes with N,O-containing ligands // *Inorg.Chem.* 2015. Vol. 54, N. 20. P. 9777-9784.
3. Neese F. Software Update: The ORCA Program System—Version 6.0 // *WIRES: Comput. Mol. Sci.* 2025. Vol. 15, N. 2. Art. e70019.
4. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory // *J. Comput. Chem.* 2011. Vol. 32, N. 7. P. 1456-1465.
5. Grimme S., Hansen A., Ehlert S., Mewes J.-M. r<sup>2</sup>SCAN-3c: A ‘Swiss army knife’ composite electronic-structure method // *J. Chem. Phys.* 2021. Vol. 154, N. 6. Art. 064103.
6. Cossi M., Rega N., Scalmani G., Barone V. Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model // *J. Comput. Chem.* 2003. Vol. 24, N. 6. P. 669-681.
7. Marenich A.V., Cramer C.J., Truhlar D.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.
8. Hogarth G., Onwudiwe D.C. Copper Dithiocarbamates: Coordination Chemistry and Applications in Materials Science, Biosciences and Beyond // *Inorganics*. 2021. Vol. 9, N. 9. Art. 70.
9. Bay M.V., Hien N.K., Thanh H.K., Nam P.C., Quang D.T. Prediction of stability constants of Cu<sup>2+</sup> complexes with organic fluorescent ligands using thermodynamic cycle in combination with DFT theory and SMD solvent model // *Hue Univ. J. Sci.: Nat. Sci.* 2020. Vol. 129, N. 1D. P. 15-23.
10. Yan L., Lu Y., Li X. A density functional theory protocol for the calculation of redox potentials of copper complexes // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. Vol. 18, N. 7. P. 5529-5536.

# КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПУТЕЙ ОБРАЗОВАНИЯ *E*- И *Z*-ИЗОМЕРОВ ГИДРАЗОНОВ ОКСАЗОЛ-5(4*H*)-ОНА

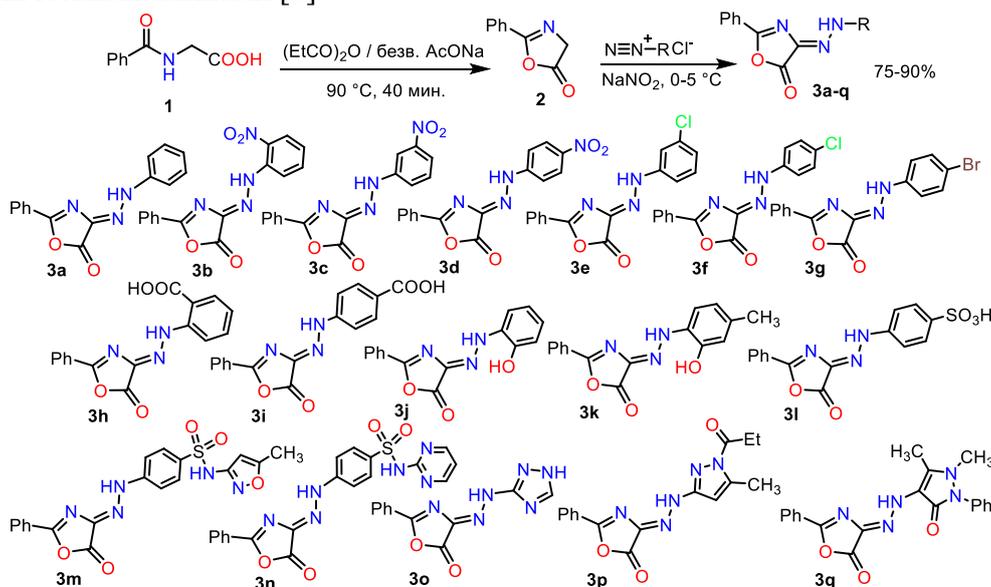
Скляр А.Е., Гринёв В.С.

Саратовский национальный исследовательский государственный университет  
им. Н.Г. Чернышевского

Гидразоны являются важным классом органических соединений, широко применяемых в органическом синтезе, материаловедении и медицинской химии благодаря разнообразию их структурных и функциональных свойств [1]. Существенной особенностью гидразонов является наличие *E*- и *Z*-изомерии по связи C=N–N, которая оказывает значительное влияние на их электронное строение, устойчивость и реакционную способность.

*E*- и *Z*-изомерия гидразонов представляет особый интерес в контексте создания молекулярных переключателей и “switch”-систем, способных к управляемым межизомерным превращениям под действием внешних факторов [2, 3]. Производные оксазол-5(4*H*)-она, в свою очередь, являются перспективными объектами исследования благодаря их высокой реакционной способности и практической значимости.

В рамках данной работы была синтезирована библиотека гидразонов оксазол-5(4*H*)-она по классической реакции азосочетания 2-фенилоксазол-5(4*H*)-она с карбо- и гетероциклическими аминами [4].



Согласно данным рентгеноструктурного анализа установлено, что полученные гидразоны в твёрдом состоянии существуют в виде *Z*-изомера.

Несмотря на *Z*-формы в кристаллах, нельзя исключить образование *E*-изомеров, поскольку заместители в ароматической части гидразонов и протон у атома азота аминогруппы создают потенциальную возможность существования молекул в нескольких конфигурациях. Это подтверждается результатами ВЭЖХ, где *Z*- и *E*-формы характеризуются различными временами удерживания. Установлено, что при перекристаллизации в полярном растворителе содержание *E*-формы существенно уменьшается, что позволяет получать продукты высокой степени чистоты (до 99%).

Для интерпретации экспериментально наблюдаемой изомерной селективности были проведены квантово-химические расчёты (DFT/B3LYP/6-31+G(d)), в рамках которых смоделированы и рассчитаны энергии образования двух интермедиатов – более стабильного интермедиата с конфигурацией (*R*) и менее выгодного с конфигурацией (*S*) (рис. 1). Предпочтительное образование *Z*-изомера арилгидразонаоксазол-5(4*H*)-она объясняется большей термодинамической стабильностью *R*-интермедиата. Хотя данные интермедиаты не

являются истинными переходными состояниями, полученные результаты позволяют качественно оценить относительную устойчивость формируемых изомерных форм.

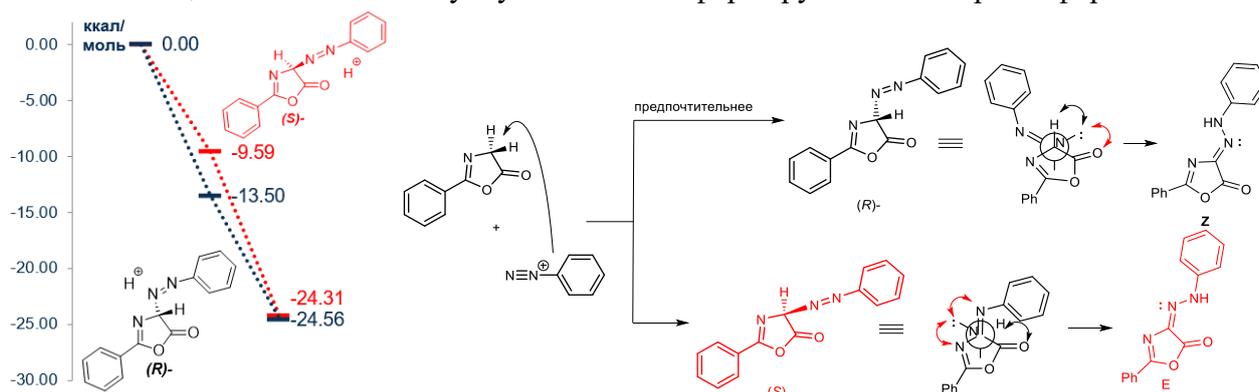


Рис. 1. Энергетическая диаграмма с энергиями образования предполагаемых интермедиатов, возникающих при синтезе гидразонов, на примере **3a** и предполагаемый механизм

Различие в стабильности *R*- и *S*-интермедиатов связано с неодинаковым вкладом стабилизирующих и дестабилизирующих факторов, в частности с отталкиванием электронных облаков при пространственном сближении заместителей, что наглядно иллюстрируется в проекциях Ньюмена.

Дополнительно установлено, что положение заместителя в ароматическом кольце оказывает заметное влияние на энергию образования гидразонов: заместитель в *орто*-положении стабилизирует молекулу за счёт образования внутримолекулярных водородных связей, что приводит к снижению энергии образования соответствующих изомеров и, тем самым, способствует формированию термодинамически наиболее устойчивой *Z*-формы (рис. 2).

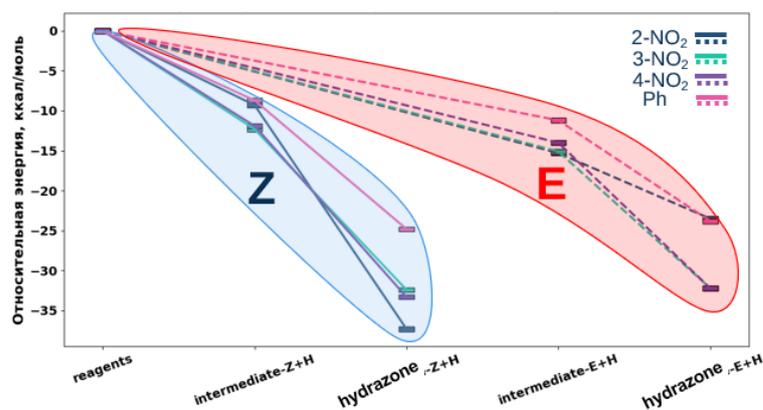


Рис. 2. Энергетическая диаграмма с энергиями образования предполагаемых интермедиатов на примере соединений **3a-d**

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 24-23-00482).

1. Shah M.A. et al. Synthesis and characterization of novel hydrazone derivatives of isonicotinic hydrazide and their evaluation for antibacterial and cytotoxic potential // *Molecules*. – 2022. – Т. 27. – №. 19. – С. 6770.
2. Landge S.M. et al. Isomerization mechanism in hydrazone-based rotary switches: lateral shift, rotation, or tautomerization? // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – Т. 133. – №. 25. – С. 9812-9823.
3. Fernández-Palacios S. et al. New Insights into Acylhydrazones E/Z Isomerization: An Experimental and Theoretical Approach // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2023. – Т. 24. – №. 19. – С. 14739.
4. Grinev V.S. et al. Synthesis, optical properties, and antibacterial activity of oxazol-5(4*H*)-one arylhydrazones // *Russian Chemical Bulletin*. – 2023. – Т. 72. – №. 7. – С. 1654-1660.

## ЧТО МОЖНО УЗНАТЬ ОБ АТОМНОМ ЯДРЕ ИЗУЧАЯ МОЛЕКУЛЫ?

Скрипников Л.В.

Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова  
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»  
Санкт-Петербургский государственный университет

Молекулы можно использовать для прецизионного измерения свойств ядер, таких как магнитный дипольный и электрический квадрупольный моменты, а также другие моменты. Эти фундаментальные свойства ядер необходимы для решения различных задач атомной физики и развития теории структуры ядра. В работе [1] было обнаружено сильное расхождение между теоретическим предсказанием, выполненным в рамках квантовой электродинамики [2] для сверхтонкого расщепления в многозарядных ионах  $^{209}\text{Bi}$  и экспериментальными данными. Это расхождение получило название «загадка сверхтонкой структуры висмута». Нами установлено [3], что причиной расхождения является неверное справочное значение магнитного момента ядра  $^{209}\text{Bi}$ . Для решения этой задачи был разработан полностью релятивистский подход к вычислению констант экранирования, необходимых для извлечения значений магнитных моментов из данных ЯМР-экспериментов на соединениях тяжёлых элементов. Этот подход был применён для уточнения магнитных моментов ядер  $^{207}\text{Pb}$  [4],  $^{185}\text{Re}$  и  $^{187}\text{Re}$  [5], а также других ядер.

В работе [6] нами предложен новый метод измерения анапольного момента ядра. Этот ядерный момент возникает в результате нарушения пространственной чётности  $P$  во внутриядерных взаимодействиях и был измерен лишь один раз с большой погрешностью. В основе подхода лежит измерение  $P$ -нечётного вклада в спин-спиновое взаимодействие между ядрами молекулы  $^{205}\text{Tl}^{19}\text{F}$ . Разработанный нами теоретический метод является наиболее точным для интерпретации результатов такого эксперимента в терминах анапольного момента ядра.

Молекулы могут быть использованы для изучения эффекта распределения намагниченности ядра. Как было показано, для тяжёлых ядер вклад этого эффекта в сверхтонкую структуру молекулы может достигать нескольких процентов [7]. Особенность этого предсказания состоит в том, что само распределение известно плохо. Тем не менее, это ограничение можно обойти, используя показанную факторизацию этого эффекта на чисто электронный множитель и универсальный множитель, который не зависит от электронного состояния атома или молекулы и определяет распределение намагниченности [8]. Это возможно благодаря особенностям оператора сверхтонкого взаимодействия и асимптотике релятивистской волновой функции внутри ядра тяжёлого атома. Благодаря такой факторизации можно совместить экспериментальные и теоретические данные для определения вклада, обусловленного эффектом распределения намагниченности. Результаты недавних измерений [8] подтвердили теоретические предсказания.

*Работа поддержана грантом Российского научного фонда № 24-12-00092 и грантом фонда «БАЗИС» № 24-1-1-36-2.*

1. Ullmann J., Andelkovic Z. и др. // Nat. Commun. 2017. Т. 8. С. 15484.
2. Shabaev V.M. и др. // Phys. Rev. Lett. 2001. Т. 86. С.3959.
3. Skripnikov L.V., Schmidt S., Ullmann J., Geppert C., Kraus F. и др. // Phys. Rev. Lett. 2018. Т. 120. С. 093001.
4. Fella V., Skripnikov L.V., Nörtershäuser W. и др. // Phys. Rev. Res. 2020. Т. 2. С.013368.
5. Skripnikov L.V., Prosyak S.D. // Phys. Rev. C. 2022. Т. 106. С. 054303.
6. Blanchard J.W., Budker D., DeMille D., Kozlov M.G., Skripnikov L.V. // Phys. Rev. Research. 2023. Т. 5. С. 013191.
7. Skripnikov L.V. // J. Chem. Phys. 2020. Т. 153. С. 114114.
8. Wilkins S.G. и др. // Science. 2025. Т. 390. С. 386.

# СТРУКТУРНЫЕ, СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ И ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОЛЕКУЛ ДИГАЛОГЕНИДОВ САМАРИЯ

Смирнов А.Н., Наваркин И.С., Соломоник В.Г.

Ивановский государственный химико-технологический университет

Атом самария в низших по энергии электронных состояниях молекул  $\text{SmX}_2$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) обладает электронной конфигурацией  $f^6$ , которая в поле лигандов  $X$  порождает семь септетных электронных состояний:  ${}^7\Sigma_g^-, {}^7\Pi_g, {}^7\Delta_g$  и  ${}^7\Phi_g$  (при линейном симметричном,  $D_{\infty h}$ , расположении ядер). Как показали наши расчеты, эти состояния очень близки друг к другу на энергетической шкале. Более того, в отличие от молекул  $\text{EuX}_2$  и  $\text{YbX}_2$ , обладающих соответственно полузакрытой ( $4f^7$ ) и закрытой ( $4f^{14}$ ) электронными оболочками и изученных нами ранее [1, 2], в  $\text{SmX}_2$  важную роль играют эффекты спин-орбитального (SO) взаимодействия первого порядка. Они смешивают указанные выше «спин-несвязанные» или «бесспиновые» (spin-free) электронные состояния и расщепляют их на множество «спин-связанных» (spin-coupled) состояний.

В ходе наших исследований молекул  $\text{SmX}_2$  был разработан составной метод *abinitio* описания поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) множества вырожденных или почти вырожденных близлежащих электронных состояний молекул соединений лантаноидов (Ln) с открытыми электронными оболочками. Этот метод, как мы полагаем, можно с успехом применять и к другим типам Ln-содержащих молекул.

Кратко опишем суть данного метода. На первом этапе мы исследуем всю совокупность «бесспиновых» электронных состояний молекул  $\text{SmX}_2$ , используя метод связанных кластеров в варианте CCSD(T) в базисах трех- (TZ) и четырехэкспонентного (QZ) качества с последующей экстраполяцией к пределу полного базисного набора (complete basis set, CBS). Затем мы «включаем» SO-взаимодействие. На этом этапе работы особое внимание мы уделили разработке приемов, позволяющих наиболее точно описать SO-эффекты в таких молекулах. В итоге поисков, проб и ошибок была построена следующая схема вычислений.

Сначала SO-эффекты мы определяем в каждой из тех точек ППЭ, что были рассмотрены в бесспиновых CCSD(T)-расчетах, учитывавших только скалярные релятивистские эффекты, при помощи метода взаимодействующих состояний (в духе теории возмущений) с использованием спин-орбитального оператора Брейта–Паули. В методе взаимодействующих состояний энергии спин-связанных состояний получаются при диагонализации матрицы  $H_{\text{es}}+H_{\text{SO}}$ , построенной в базисе собственных векторов электростатического гамильтониана  $H_{\text{es}}$ , полученных методом CASSCF. Чтобы учесть вклады динамической электронной корреляции в энергии спин-связанных состояний, для каждой точки ППЭ выполняются два расчета: один – с заменой диагональных элементов матрицы  $H_{\text{es}}+H_{\text{SO}}$  соответствующими энергиями, полученными методом CCSD(T), а другой – без замены, т.е. с энергиями метода CASSCF. Корреляционные поправки к энергиям спин-связанных электронных состояний  $E_{\text{corr}} = E(\text{SO-CCSD(T)}) - E(\text{SO-CASSCF})$ , полученные таким образом в каждой точке ППЭ для каждого из 49 спин-связанных электронных состояний каждой из четырех изучаемых молекул  $\text{SmX}_2$ , были прибавлены к соответствующим энергиям, полученным в ходе расчетов методом Дирака–Хартри–Фока с применением четырехкомпонентного релятивистского гамильтониана Дирака–Кулона (4c-DHF). Этот метод учитывает эффекты SO-взаимодействия с гораздо более высокой точностью, чем метод SO-взаимодействующих CASSCF-состояний. Описанная вычислительная процедура, результаты которой мы обозначаем далее сокращением 4c-DHF+ $E_{\text{corr}}$ , несмотря на свою трудоемкость, позволила достаточно полно и строго учесть как статическую, так и динамическую электронную корреляцию, а также эффекты спин-орбитального взаимодействия в молекулах  $\text{SmX}_2$ .

Расчеты, выполненные методом CCSD(T), показали, что с увеличением размера базисного набора длины связей  $r_e(\text{Sm-X})$  уменьшаются примерно на 0,01 Å при переходе от TZ к CBS, при этом значения частот полносимметричных гармонических колебаний  $\omega_1$  увеличиваются. Степень увеличения  $\omega_1$  существенно уменьшается при переходе от  $\text{SmF}_2$  к  $\text{SmI}_2$ : ошибка неполноты базиса TZ, определяемая разностью результатов расчета частоты  $\omega_1$  с базисами CBS и TZ,  $\omega_1(\text{CBS}) - \omega_1(\text{TZ})$ , составляет около 9  $\text{см}^{-1}$  для  $\text{SmF}_2$  и всего 0,5  $\text{см}^{-1}$  для  $\text{SmI}_2$ . Относительные энергии низших состояний  $T_e$  резко уменьшаются при переходе к более тяжелым дигалогенидам: первое возбужденное состояние  ${}^7\Pi_g$  находится более чем на 1500  $\text{см}^{-1}$  выше основного состояния  ${}^7\Sigma_g^-$  в  $\text{SmF}_2$  и менее чем на 300  $\text{см}^{-1}$  в  $\text{SmI}_2$ . Эффект CBS-TZ для  $T_e$  пропорционален самой величине  $T_e$ , составляя 3–7% и увеличиваясь от менее чем 20  $\text{см}^{-1}$  для  ${}^7\Pi_g$  в  $\text{SmI}_2$  до примерно 150  $\text{см}^{-1}$  для  ${}^7\Phi_g$  в  $\text{SmF}_2$ .

При изгибе общая энергия молекул  $\text{SmX}_2$  уменьшается, что приводит к образованию изогнутых ( $C_{2v}$ ) равновесных структур, а длины связей  $\text{Sm-X}$  существенно укорачиваются, при этом значения  $\Delta r = r_e(C_{2v}) - r_e(D_{\infty h})$  увеличиваются примерно в 2 раза при переходе от основного к более высоколежащим состояниям и уменьшаются в 3 раза при переходе от  $\text{SmF}_2$  к  $\text{SmI}_2$ . В этом же ряду существенно (более чем на 20°) увеличиваются равновесные углы связей, в то время как барьеры изгиба через линейную структуру  $h = E_{\min}(D_{\infty h}) - E_{\min}(C_{2v})$  уменьшаются на порядок величины. В целом адиабатические энергии возбуждения состояний монотонно уменьшаются от  $\text{SmF}_2$  к  $\text{SmI}_2$ , однако большее расщепление  ${}^7\Pi_g$  при изгибе в  $\text{SmF}_2$  приводит к более низкой относительной энергии первого возбужденного состояния  ${}^7A_2$  по сравнению с другими дигалогенидами. Расщепление в нелинейных состояниях, коррелирующих с  ${}^7\Delta_g$  и  ${}^7\Phi_g$ , пренебрежимо мало. За исключением  $\text{SmF}_2$ , самые длинные связи предсказываются для основного состояния, в то время как самые высокие из низколежащих состояний, связанных с конфигурацией  $4f^6$  катиона  $\text{Sm}^{2+}$ , характеризуются самыми короткими связями  $\text{Sm-X}$ . Этот результат согласуется с наименьшими углами связи в более высоколежащих состояниях, например, угол связи  $X-\text{Sm}-X$  уменьшается со 123° до 111° в  $\text{SmF}_2$  и со 147° до 131° в  $\text{SmI}_2$  при переходе от состояния  ${}^7B_1$  к состоянию  $(2)A_2$ .

Хотя результаты бесспиновых расчетов полезны для упрощенного рассмотрения тенденций при переходе от  $\text{SmF}_2$  к  $\text{SmI}_2$ , молекулярные свойства этих соединений существенно подвержены влиянию спин-орбитального взаимодействия. При его учете диапазон энергий возбуждения существенно расширяется: от ~4300, ~2400, ~2000 и ~1600  $\text{см}^{-1}$  для бесспиновых состояний  $\text{SmX}_2$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) соответственно до ~7000, ~5500, ~5300 и 5000  $\text{см}^{-1}$  для спин-связанных. Максимальные различия в равновесных длинах связей и частотах полносимметричных колебаний между различными состояниями при этом остаются примерно такими же, как и в случае бесспиновых состояний. По мере увеличения длин связей  $\text{Sm-X}$  и валентных углов  $X-\text{Sm}-X$  при переходе от  $\text{SmF}_2$  к  $\text{SmI}_2$  барьеры изгиба через линейную структуру существенно уменьшаются в том же ряду. Монотонного изменения высот барьеров при переходе от основного к возбужденным состояниям не наблюдается. Из-за значительного уменьшения расщепления при изгибе спин-связанных состояний, возникающих из  ${}^7\Pi_g$  и  ${}^7\Delta_g$  (вырожденных при линейной конфигурации ядер) при переходе от дифторида к диодиду, значения адиабатических энергий возбуждения демонстрируют разные тенденции: относительная энергия первого возбужденного состояния увеличивается, в то время как энергия второго возбужденного состояния уменьшается от  $\text{SmF}_2$  к  $\text{SmI}_2$ . SO-расщепление превышает 200  $\text{см}^{-1}$  в  $\text{SmF}_2$  и составляет всего 30  $\text{см}^{-1}$  в  $\text{SmI}_2$  для двух спин-связанных состояний, коррелирующих с  ${}^7\Pi_g$ . Для состояний, коррелирующих с  ${}^7\Delta_g$ , соответствующие расщепления составляют 86 и 6  $\text{см}^{-1}$ .

Расчеты молекулярных параметров спин-связанных состояний молекулы  $\text{SmF}_2$ , проведенные с использованием двух различных методов учета SO-взаимодействия, а также сопоставление корреляционных поправок, рассчитанных с использованием базисов качества TZ и в пределе CBS, показали, что замена корреляционных энергий с TZ на CBS заметно влияет только на длины связей  $\text{Sm-F}$ , тогда как изменения валентных углов, высот барьеров и энергий возбуждения очень малы. Различия в равновесных длинах связей различных

состояний при изгибе очень близки друг к другу, а изменения при переходе от базисного набора TZ-качества к пределу CBS незначительны (не более 0,0005 Å). Эти особенности могут быть использованы для высококачественных оценок молекулярных свойств всех молекул SmX<sub>2</sub> с использованием базисных наборов незначительного размера.

В таблице 1 сопоставлены экспериментальные (полученные методом газовой электронографии, ЭГ) эффективные геометрические параметры молекул SmX<sub>2</sub> (X = Cl, Br, I) с теми, которые мы оценили с использованием теоретических межъядерных расстояний r<sub>g</sub>(Sm–X) и r<sub>g</sub>(X...X) во всех рассматриваемых спин-связанных состояниях, а также их относительных энергий. Оценка основана на распределении Больцмана. Очень хорошее согласие получено для SmCl<sub>2</sub> и SmBr<sub>2</sub>, тогда как свойства SmI<sub>2</sub>, представленные в работе [3], заметно отличаются от наших результатов, особенно для валентного угла. Это расхождение может быть связано со значительными примесями SmI<sub>3</sub> в газовой фазе над диодидом самария. Равновесный угол α<sub>e</sub>, оцененный авторами [3], 138(10)°, согласуется в пределах погрешности с нашими расчетными аналогами.

Таблица 1

Теоретические и экспериментальные эффективные геометрические параметры молекул SmX<sub>2</sub>

SmX <sub>2</sub>	Метод	r <sub>g</sub> (Sm–X), Å	r <sub>g</sub> (X...X), Å	α <sub>g</sub> , град.
SmCl <sub>2</sub>	Расчет	2,605	4,750	131,5
	ЭГ, T = 1480 К	2,616(7)	4,747(133)	130,3(69)
SmBr <sub>2</sub>	Расчет	2,753	5,104	135,9
	ЭГ, T = 1250(50) К	2,745(4)	5,00(12)	131(6)
SmI <sub>2</sub>	Расчет	2,980	5,625	141,5
	ЭГ, T = 1300 К	3,004(6)		129(2); 138(10) <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Значение α<sub>e</sub>, оцененное авторами работы [3]

Хотя спектры молекул SmX<sub>2</sub> нужно при строгом подходе рассматривать как вибронные, а не колебательные, реализация вибронного гамильтониана для этих молекул является очень сложной задачей, которая выходит за рамки настоящего исследования. Тем не менее, с помощью традиционных численных процедур можно оценить «частоты колебаний» основных состояний. Для SmF<sub>2</sub> и SmCl<sub>2</sub> доступны данные ИК-спектроскопии с применением техники матричной изоляции для валентных колебаний ν<sub>1</sub> и ν<sub>3</sub>, которые могут помочь в оценке надежности этих чисел. Рассчитанные методом CCSD(T)/TZ частоты гармонических колебаний ω<sub>i</sub> (в см<sup>-1</sup>) основных бесспиновых состояний SmX<sub>2</sub> приведены в таблице 2. Ангармонические поправки ν<sub>i</sub> – ω<sub>i</sub>, которые мы рассчитали для дигалогенидов лантаноидов EuX<sub>2</sub> и YbX<sub>2</sub> [1, 2], не превышали 4 см<sup>-1</sup>, поэтому для SmX<sub>2</sub> мы ими пренебрегли.

Таблица 2

Рассчитанные методом CCSD(T)/TZ частоты гармонических колебаний, см<sup>-1</sup>, и полученные методом CASSCF/TZ интенсивности в ИК-спектре (в скобках), км/моль, основных бесспиновых состояний молекул SmX<sub>2</sub> и их сравнение с данными ИК-спектроскопии

в матрицах из инертных газов				
SmX <sub>2</sub>		ω <sub>1</sub> (A <sub>1</sub> )	ω <sub>2</sub> (A <sub>2</sub> )	ω <sub>3</sub> (A <sub>3</sub> )
SmF <sub>2</sub>	Расчет	475,6 (61)	87,2 (36)	462,3 (165)
	МИ/Ar	456		435
	МИ/N <sub>2</sub>	436		416
SmCl <sub>2</sub>	Расчет	277,8 (15)	38,0 (24)	291,5 (129)
	МИ/Ar			283
	МИ/Kr			276
	МИ/N <sub>2</sub>	247		257,2
SmBr <sub>2</sub>	Расчет	178,6 (8)	23,4 (14)	214,5 (76)
SmI <sub>2</sub>	Расчет	130,0 (4)	15,0 (11)	179,5 (60)

Поскольку в исследованиях ДеКока с соавт. [4] использовались только матрицы более тяжёлых благородных газов (Ar и Kr), а также азота, следует ожидать значительных матричных сдвигов. В свете этого наши значения  $\omega_i$  представляются весьма разумными. В случае  $\text{SmCl}_2$  можно применить процедуру экстраполяции частоты  $\nu_{3k}$  газовой фазе по величинам, наблюдаемым в матрицах, используя хорошо известную из литературы линейную зависимость частот от статической поляризуемости благородных газов. Экстраполированное к газовой фазе значение  $\nu_3(\text{SmCl}_2) = 296,6 \text{ см}^{-1}$  несколько выше рассчитанного –  $291,5 \text{ см}^{-1}$ , но поскольку ожидается, что теоретическое значение  $\omega_3$  увеличится при экстраполяции к пределу CBS, эти числа следует считать находящимися в очень хорошем согласии. В целом можно считать, что CCSD(T)-частоты газофазных молекул  $\text{SmX}_2$ , представленные в таблице 2, являются наиболее точными на сегодняшний день и могут служить ориентиром для будущих спектроскопических исследований этих соединений.

Энтальпии атомизации молекул  $\text{SmX}_2$ , найденные составным методом, представлены в таблице 3. Составная схема, используемая в расчетах, начинается с определения энергий атомизации  $D_e$  для линейных молекул  $\text{SmX}_2$  с использованием полных энергий молекул и атомов, полученных в пределе CBS. Затем мы учитываем нелинейность путем добавления полученной в базисе TZ энергетической поправки  $\Delta_{\text{bend}} = E_{\text{min}}(\text{C}_{2v}) - E_{\text{min}}(\text{D}_{\infty\text{h}})$ . Затем добавляется поправка  $\Delta\text{SO}$ , включающая вклады SO-взаимодействия как первого, так и второго порядка, рассчитанные из полных энергий молекул и атомов 4c-DHF. Наконец, мы учитываем поправки на нулевую энергию с использованием частот гармонических колебаний  $\text{SmX}_2$ , показанных в таблице 2.

Таблица 3

Рассчитанные методом CCSD(T) и экспериментальные энергии атомизации  $D_0$  газообразных молекул  $\text{SmX}_2$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), ккал/моль

		$\text{SmF}_2$	$\text{SmCl}_2$	$\text{SmBr}_2$	$\text{SmI}_2$
$D_0$	$D_e, \text{CBS}(\text{D}_{\infty\text{h}})$	269,2	217,6	196,7	170,5
	$\Delta_{\text{bend}} (\text{TZ})$	4,9	1,2	0,7	0,3
	$\Delta\text{SO}$	-3,7	-3,5	-8,4	-14,9
	$\Delta\text{ZPE}$	-1,5	-0,9	-0,6	-0,5
	Теория, итог	268,9	214,4	188,4	155,3
	Эксп.	267(11)	225,5(38)	179,4(28)	270(3)

В целом результаты выполненного нами исследования дигалогенидов самария впервые создали условия для глубокого проникновения в природу уникальной реакционной способности и каталитической активности соединений  $\text{Sm}(\text{II})$ , таких как диодид самария  $\text{SmI}_2$ , с опорой на полученную в настоящем исследовании надежную информацию об особенностях электронного и геометрического строения молекул этих веществ.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 24-23-00534).*

1. Smirnov A.N., Solomonik V.G. Composite ab initio vibrational spectroscopy and thermochemistry of low-valency lanthanide compounds: europium dihalides  $\text{EuX}_2$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) // Phys. Chem. Chem. Phys. 2024. V. 26. N 38. P. 24870–24880.
2. Smirnov A.N., Navarkin I.S., Solomonik V.G. Molecular structure and spectra of ytterbium dihalides from first principles // Mol. Phys. 2024. V. 122. e2394626.
3. Erokhin E.V., Spiridonov V.P., Gershikov A.G., Raevskii N.I., Kiselev Y.M. A study of samarium di-iodide by high-temperature gaseous electron diffraction // J. Struct. Chem. 1984. V.25. P. 407–410.
4. DeKock C.W., Wesley R.D., Radtke A. Infrared spectra and geometries of rare-earth dihalides:  $\text{SmF}_2$ ,  $\text{SmCl}_2$ ,  $\text{EuF}_2$ ,  $\text{EuCl}_2$ ,  $\text{YbF}_2$  and  $\text{YbCl}_2$  // High. Temp. Sci. 1972. V. 4. P. 41–47.

# КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ КООРДИНАЦИОННЫХ СВЯЗЕЙ В ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСАХ ЦЕЗИЯ И СТРОНЦИЯ

Собалев С.А., Карпов К.В., Митрофанов А.А.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Селективное выделение долгоживущих радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  из высокоактивных отходов остаётся одной из приоритетных задач радиохимии и замыкания ядерного топливного цикла [1]. Разработка и совершенствование высокоселективных комплексонов невозможны без глубокого понимания природы координационных связей, определяющих устойчивость соответствующих комплексов. Хотя экспериментальные методы хорошо описывают общие закономерности, количественная оценка вклада отдельных координационных связей, анализ электронной структуры и конформационных изменений наиболее эффективно решаются современными методами квантовой химии, включая DFT и QTAIM [2, 3]. Настоящая работа представляет комплексное *in silico* исследование, направленное на установление корреляций между топологией электронной плотности координационных взаимодействий (QTAIM) и термодинамической устойчивостью комплексов  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Sr}^{2+}$  с рядом органических лигандов.

В ходе исследования были смоделированы реакции образования 16 комплексов с ионом  $\text{Cs}^+$  и 24 комплекса  $\text{Sr}^{2+}$  (рис. 1). Для каждого лиганда был проведен конформационный анализ с использованием алгоритма пчелиной колонии [4], а также программного пакета CREST [5] с целью выявления наиболее энергетически стабильного конформера. Равновесная геометрия лигандов и их комплексов с  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Sr}^{2+}$  была оптимизирована методом DFT с использованием гибридного функционала PBE0 и базисного набора def2-TZVP (ORCA версии 6.0). Учет сольватационного эффекта воды осуществлялся в рамках модели поляризуемого континуума CPCM. На основе полученных равновесных структур для каждого комплекса была рассчитана энергия предорганизации.

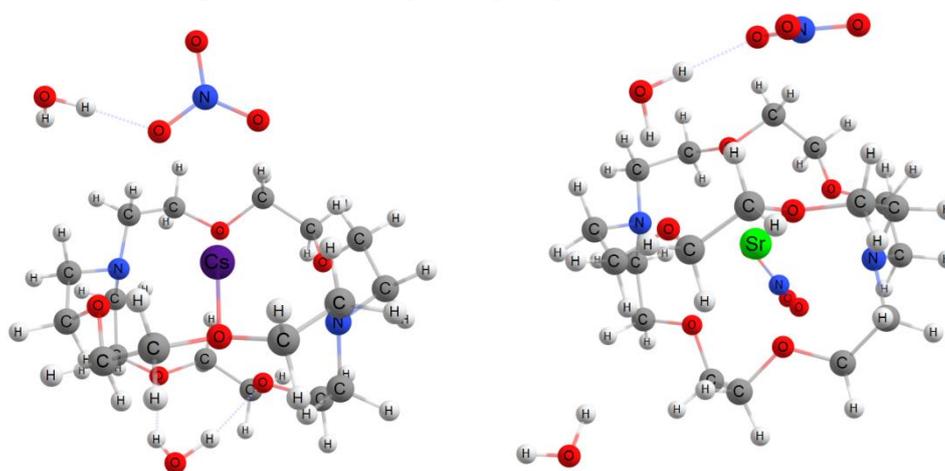


Рис. 1. Структура комплекса  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Sr}^{2+}$  с 4,7,13,16,21,24-гексаокса-1,10-диазабицикло[8.8.8]гексакозаном

Для оптимизированных молекул в рамках той же модели сольватации выполнены расчеты термодинамических параметров с применением мета-гибридного функционала TPSSh, базисного набора def2-TZVP и эмпирической коррекции на дисперсионные взаимодействия D3. По уравнениям реакций образования комплексов (1–3) были рассчитаны изменения стандартной энергии Гиббса ( $\Delta_r G$ ), на основе которых затем определены значения констант устойчивости ( $\lg K$ ) для комплексов ионов  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Sr}^{2+}$ .





Для большинства реакций образования комплексов значения изменения энергии Гиббса ( $\Delta_r G$ ) имеют отрицательную величину, что термодинамически свидетельствует о возможности их самопроизвольного протекания. Однако между рассчитанными и экспериментальными значениями констант устойчивости наблюдались существенные расхождения.

Для оценки влияния электронных свойств координационных связей на термодинамическую устойчивость комплексов был выполнен топологический анализ электронной плотности (QTAIM) с использованием программного пакета Multiwfn (версия 3.8). Расчетные низкие значения электронной плотности  $\rho(r)$ , положительные значения лапласиана электронной плотности  $\nabla^2\rho(r)$  и локальной плотности энергии  $H(r)$  в критических точках электронной плотности (3, -1) координационных связей Cs...O/N свидетельствуют о слабоионном или полярном координационном взаимодействии с минимальным вкладом ковалентности. Такие параметры характерны для связей промежуточного типа, где доминирует электростатическое притяжение при частичном делокализованном перекрывании орбиталей. Для координационных связей  $\text{Sr}^{2+}$  с донорными атомами (N, O) наблюдаются повышенные (по сравнению с  $\text{Cs}^+$ ) значения электронной плотности (рис. 2) и лапласиана, что указывает на более выраженный ионный (полярный) характер взаимодействия. При этом локальная энергия  $H(r)$  остаётся слабо положительной, что свидетельствует о преобладании электростатического вклада с незначительной делокализацией плотности. Таким образом, связи Sr...N/O можно классифицировать как промежуточные между ионными и полярными координационными взаимодействиями с заметным смещением в сторону ионности.

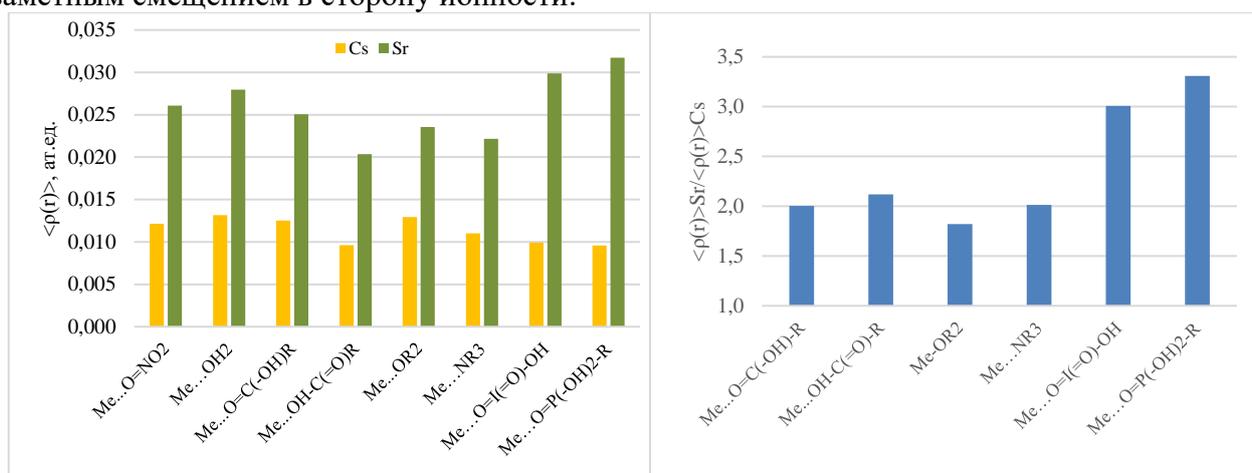


Рис. 2. Сравнение средних значений электронной плотности  $\rho(r)$  в критических точках (3, -1) координационных связей  $\text{Cs}^+/\text{Sr}^{2+}$  с различными функциональными группами

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-30006, <https://rscf.ru/project/23-73-30006/>

- Todd, T.A. et al. Cesium and Strontium Separation Technologies Literature Review // Pacific Northwest National Laboratory Report PNNL-14519. 2004.
- Boda A. et al. DFT modeling on the suitable crown ether architecture for complexation with  $\text{Cs}^+$  and  $\text{Sr}^{2+}$  metal ions // Journal of Molecular Modeling. 2011. V. 17. P. 1091–1108.
- Sadhu B. et al. Water-Mediated Differential Binding of Strontium and Cesium Cations in Fulvic Acid // The Journal of Physical Chemistry B. 2015. V. 119., № 25. P. 8146–8154.
- Smirnova A.A. et al. Artificial bees collect diverse conformers of small organic molecules // Phys. Chem. Chem. Phys. 2025. V. 27. P. 9590–9598.
- Pracht, P. et al. CREST – A program for the exploration of low-energy molecular chemical space // J. Chem. Phys. 2024. V. 160. No. 114110.

# СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРИФЛАТА ДИЭТАНОЛАММОНИЯ НА ОСНОВЕ ДАННЫХ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ И МД МОДЕЛИРОВАНИЯ

Стельмах Н.М.<sup>1,2</sup>, Одинцова Е.Г.<sup>2</sup>, Федорова И.В.<sup>2</sup>, Сафонова Л.П.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет

<sup>2</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН

На современном этапе исследований протонных ионных жидкостей (ПИЖ [1]) особенно актуальным является привлечение квантово-химических методов и молекулярно-динамического (МД) моделирования, которые позволяют не только выявлять корреляции «структура-свойство», но и достоверно прогнозировать их физико-химические и транспортные характеристики [2–4]. Однако получение точных оценок свойств ПИЖ требует адекватного описания их микроструктуры и характера межионных взаимодействий. Стандартные классические силовые поля, основанные на фиксированных атомных зарядах, не способны корректно описать эффекты электронной поляризации и переноса заряда, возникающие вследствие сильных кулоновских взаимодействий между ионами и формирования водородных связей в ПИЖ, что приводит к существенным отклонениям некоторых моделируемых свойств от экспериментальных данных (вязкости, самодиффузии, электропроводности) [5–8].

Одним из упрощенных, но эффективных способов частичного учета этих эффектов является масштабирование атомных зарядов. В рамках данного подхода частичные заряды, полученные в результате квантово-химических расчетов, умножаются на коэффициент масштабирования  $\gamma$  ( $0 < \gamma \leq 1$ ), тем самым снижая их величину от  $\pm 1e$  до  $\pm \gamma e$ . Для апротонных ионных жидкостей часто используется значение  $\gamma = 0.7-0.8$  [6, 7]. Однако вопросы о том, какое значение  $\gamma$  является оптимальными для ПИЖ и как изменение этого параметра повлияет на их структурные и динамические свойства, остаются открытыми.

Целью данной работы являлось изучение структурных и динамических свойств трифлатадиэтаноламмония (DEOA/TfO) на основе молекулярно-динамического моделирования с применением подхода масштабирования атомных зарядов. Структуры катиона DEOA и аниона TfO были оптимизированы методом B3LYP-GD3/cc-pVTZ в программном пакете Gaussian 16. Заряды на атомах рассчитывались по трем схемам: Малликена, NPA (Natural Population Analysis) и МК (Merz-Kollman). Для выбора оптимальной схемы были выполнены тестовые МД расчеты. Сравнение рассчитанной электропроводности с экспериментальным значением показало наилучшее согласие при использовании зарядов, полученных по методу МК (рис. 1). Эта схема была выбрана для последующего МД моделирования.

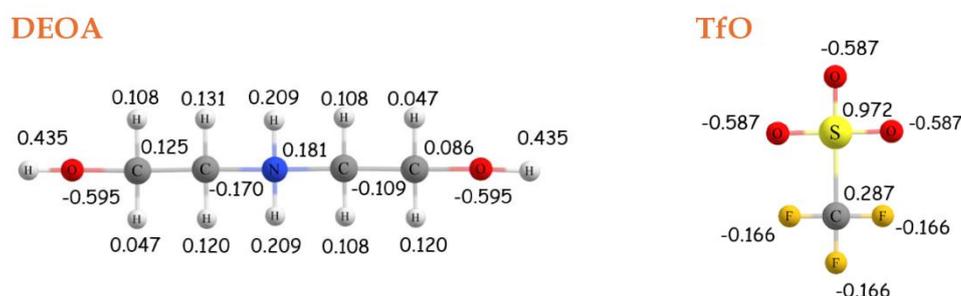


Рис. 1. Распределение атомных зарядов на катионе DEOA и анионе TfO (схема расчета МК)

МД моделирование выполнено с использованием силового поля OPLS-AA и программного пакета Gromacs-2022.6. Изучаемая система содержала 500 катионов и 500 анионов. Первоначальная оценка влияния параметра масштабирования  $\gamma$  на свойства

DEOA/TfO проведена на основе анализа структурных характеристик, в частности функций радиального распределения (ФРР) центров масс  $g(r)$  катион-анион (рис. 2а), катион-катион (рис. 2б) и анион-анион (рис. 2в). Видно, что форма полученных ФРР практически не меняется при масштабировании зарядов, что указывает на сохранение общей структуры жидкости в выбранном диапазоне  $\gamma$ . Первые пики на  $g(r)$  катион-анион являются более высокими и более узкими по сравнению с таковыми на функциях ионов с одноименными зарядами. Данный факт свидетельствует о формировании плотной структуры первой координационной сферы ионов, что отражает сильное кулоновское взаимодействие и наличие водородных связей между катионами и анионами в жидкости.

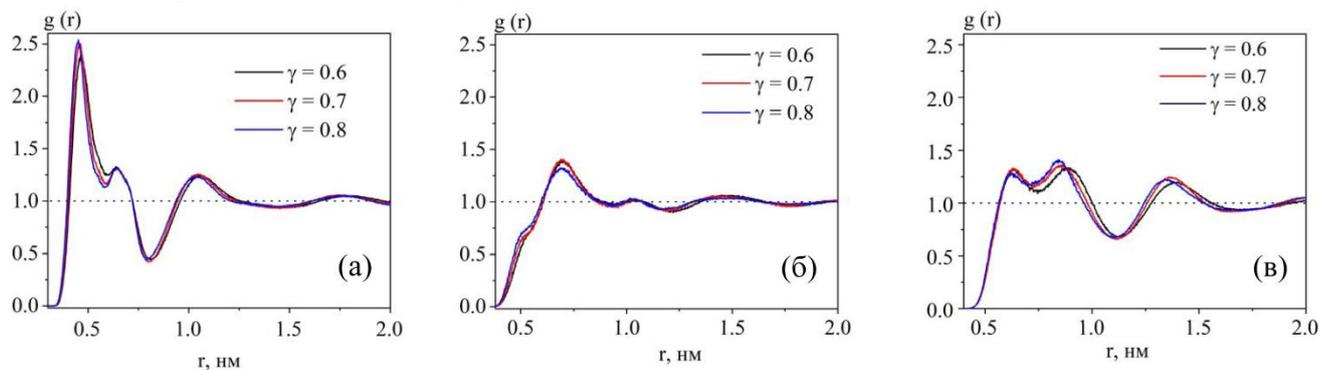


Рис. 2. ФРР центров масс ионов для трифлатадиэтаноламмония при  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  (а – катион-анион, б – катион-катион и в – анион-анион)

В то же время расчетные значения плотности оказались ниже экспериментального значения  $\rho_{\text{эксп}} = 1517 \text{ кг/м}^3$  при  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  [9]. Например, при  $\gamma = 0.8$  расчетное значение плотности составило  $1474 \text{ кг/м}^3$ . Разница между величинами  $\rho_{\text{эксп}}$  и  $\rho_{\text{мд}}$  возрастала по мере уменьшения  $\gamma$ , однако не превышала 7%, что находится в пределах допустимой погрешности МД моделирования.

Параметр  $\gamma$  также оказывает существенное влияние на динамические характеристики исследуемой жидкости. Как видно на рис. 3а, коэффициенты самодиффузии катиона и аниона возрастают с уменьшением  $\gamma$ . При  $\gamma = 0.8$  значения коэффициентов самодиффузии для обоих ионов сопоставимы, однако при снижении  $\gamma$  подвижность катиона в жидкости становится выше, чем у аниона.

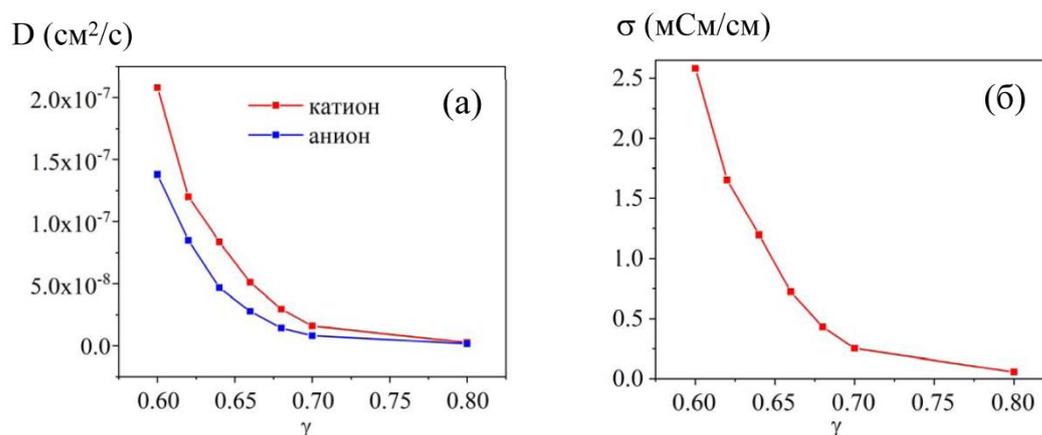


Рис. 3. Зависимость коэффициентов диффузии ионов (а) и электропроводности (б) трифлатадиэтаноламмония от величины  $\gamma$  при  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Ионная проводимость ( $\sigma$ ) жидкости рассчитана по уравнению Нернста-Эйнштейна [10]:

$$\sigma = \frac{e^2}{kT} \sum_{i=1}^N \rho_i q_i^2 D_i$$

где  $e$  – элементарный заряд,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура,  $N_i$  – число ионов  $i$ -типа,  $\rho_i$  – их числовая плотность,  $q_i$  – заряд и  $D_i$  – коэффициент самодиффузии.

Полученные результаты показали, что снижение параметра  $\gamma$  приводит к росту электропроводности исследуемой жидкости (рис. 3б). При  $\gamma = 0.66$  рассчитанное значение электропроводности 0.715 мСм/см при 25 °С хорошо согласуется с полученным нами экспериментальным значением 0.72 мСм/см. Температурная зависимость электропроводности полностью соответствует экспериментальной тенденции, показывая характерное увеличение проводимости жидкости с ростом температуры (рис. 4).

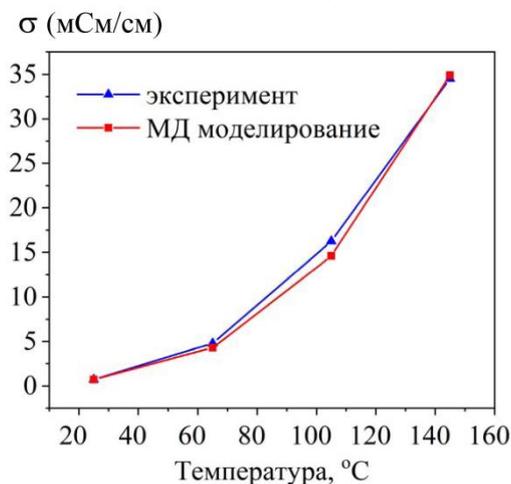


Рис. 4. Температурная зависимость расчетных (при  $\gamma = 0.66$ ) и экспериментальных значений электропроводности трифлатадиэтанолламмония

В результате полученное оптимальное значение  $\gamma = 0.66$  оказалось ниже типичных величин для апротонных ионных жидкостей ( $\gamma = 0.7$ – $0.8$ ). Такая специфичность для изученной ПИЖ подчеркивает необходимость индивидуального подбора параметра масштабирования для конкретных групп или семейств протонных ионных жидкостей.

1. Bailey J., Byrne E.L., Goodrich P., Kavanagh P., Swadźba-Kwaśny M. Protic ionic liquids for sustainable uses // *Green Chem.* 2024. V. 26. P. 1092.
2. Izgorodina E.I., Seeger Z.L., Scarborough D.L.A., Tan S.Y.S. Quantum chemical methods for the prediction of energetic, physical, and spectroscopic properties of ionic liquids // *Chem. Rev.* 2017. V. 117. P. 6696.
3. Bodo E. Perspectives in the computational modeling of new generation, biocompatible ionic liquids // *J. Phys. Chem. B.* 2022. V. 126. P. 3.
4. Dong K., Liu X., Dong H., Zhang X., Zhang S. Multiscale studies on ionic liquids // *Chem. Rev.* 2017. V. 117. P. 6636.
5. Verma A.K., Thorat A.S., Shah J.K. Predicting ionic conductivity of imidazolium-based ionic liquid mixtures using quantum-mechanically derived partial charges in the condensed phase // *J. Phys. Chem. B.* 2025. V. 129. P. 2546.
6. Doherty B., Zhong X., Gathiaka S., Li B., Acevedo O., Revisiting OPLS force field parameters for ionic liquid simulations // *J. Chem. Theory Comput.* 2017. V. 13. P. 6131.
7. Chaban V. Polarizability versus mobility: Atomistic force field for ionic liquids // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011. V. 13. P. 16055.
8. Salanne M., Simulations of room temperature ionic liquids: From polarizable to coarse-grained force fields // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. V. 17. 14270.
9. Cai G., Yang S., Zhou Q., Liu L., Lu X., Xu J., Zhang S. Physicochemical properties of various 2-hydroxyethylammonium sulfonate-based protic ionic liquids and their potential application in hydrodeoxygenation // *Front. Chem.* 2019. V. 7. P. 196.
10. Verma A.K., Thorat A.S., Shah J.K. Estimating ionic conductivity of ionic liquids: Nernst-Einstein and Einstein formalisms // *J. Ionic Liq.* 2024. V. 4. P. 100089.

## ДИАГНОСТИКА СЛОЖНОГО ХАРАКТЕРА ТОРСИОННЫХ КОЛЕБАНИЙ НА ПРИМЕРЕ МОЛЕКУЛ С ТРЕХЧЛЕННЫМИ ЦИКЛАМИ

Стёпин С.С., Батаев В.А.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

При интерпретации экспериментальных колебательных спектров конформационно нежестких молекул исследователи часто сталкиваются с рядом проблем. Одна из них состоит в том, что низколежащие колебательные уровни таких молекул имеют близкие энергии, а сами колебания часто в существенной мере ангармоничны.

В спектральных исследованиях нежестких молекул высоты барьеров конформационных переходов чаще всего получают в результате решения обратных колебательных задач. Для этого ищут такие параметры эффективной потенциальной функции  $V$ , чтобы набор собственных значений стационарного колебательного уравнения Шрёдингера 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  $n$  – число учитываемых колебательных координат;  $\varphi_i$  – колебательные координаты;  $B_{ij}$  – элементы симметричной матрицы кинематических параметров, а  $V$  – эффективная потенциальная функция (сечения ППЭ по колебательным координатам  $\varphi_i$ ). Используемая модель решения колебательного уравнения Шрёдингера основана на вариационном принципе отделения внутримолекулярных движений с большой амплитудой от малых колебаний и от вращения всей молекулы [1–2]. Примером такой задачи может служить восстановление потенциальной функции внутреннего вращения (ПФВВ) из набора нескольких торсионных частот. Ниже мы будем рассматривать именно этот случай.

Описанный подход сталкивается с фундаментальными математическими сложностями. Решаемые задачи некорректны: у них может быть много решений, которые могут сильно меняться при небольших изменениях в исходных данных. Кроме того, метод вынужденно оперирует упрощенной моделью: из-за ограниченного набора измеренных экспериментально частот исследователи работают не с полной ППЭ, а с ее сечениями (часто одномерными). По этим причинам, даже при верной интерпретации колебательных спектров, надежно оценить, насколько точно восстановлена ПФВВ, не удаётся.

При этом следует отметить, что применение регуляризационных приемов к обратным задачам позволяет довольно часто получать из торсионных частот вполне реалистичные и воспроизводимые значения геометрических параметров и барьеров внутреннего вращения, которые часто удовлетворительно согласуются как с результатами методов квантовой химии высокого уровня, так и с результатами других экспериментальных методов.

Эффективность описываемого подхода возможна лишь тогда, когда используемая для построения ПФВВ ядерная координата хорошо и адекватно описывает торсионное колебание молекулы. Адекватность координаты часто легко качественно оценить по визуальному анализу формы ППЭ, а именно, по степени кривизны соответствующего пути минимальной энергии. Поскольку информацию о ППЭ напрямую получают из квантово-химических расчётов, их применение в обработке экспериментальных данных колебательной спектроскопии образует современную методологическую основу таких исследований.

Однако сложность анализа конформационных превращений связана с особенностями поведения не только оператора потенциальной энергии (формы ППЭ), но и оператора кинетической энергии (например, с существенной зависимостью его матричных элементов от ядерных координат). Влияние свойств оператора кинетической энергии на характер

торсионных колебаний такому просто анализу не поддается, но при этом можно рассматривать относительные величины его матричных элементов и их зависимость от ядерных координат.

Часто торсионное колебание хорошо отделено от других колебательных движений молекулы и может с хорошей точностью рассматриваться отдельно. Но в некоторых системах внутреннее вращение может иметь многомодовый характер, который может быть описан как результат нефизического взаимодействия между колебательными модами. Понятие нормальной моды естественно возникает в гармоническом приближении, где каждой такой моде соответствует определенная ортогональная и в случае торсионного движения довольно просто описываемая форма колебания. Однако при переходе к ангармонической модели форма колебаний может существенно измениться и приближённо описываться как линейная комбинация двух или более гармонических мод. Описанное явление называют колебательной взаимосвязью или многомодовым характером колебания.

Ранее [3–4] было установлено, что в некоторых альдегидах, содержащих плоские пяти- и шестичленные циклы (бензальдегид, фурфурол и др.), внутреннее вращение может иметь сложный характер из-за взаимосвязи с неплоским колебанием формильной (СНО) группы, описываемым как выход формильной группы из плоскости ароматического кольца. Обнаруженная взаимосвязь имеет кинематическую природу и почти не обусловлена особенностями формы ППЭ. Также было показано [3], что сложный характер торсионного движения может быть причиной существенного расхождения в величинах барьера внутреннего вращения, полученных из квантово-химических расчетов и из экспериментальных энергий торсионных переходов путем решения обратной колебательной задачи.

В докладе обсуждаются некоторые проблемы моделирования конформационного поведения молекулярных систем, в которых внутреннее вращение может иметь многомодовый характер как из-за высокой кривизны соответствующих путей минимальной энергии, так из-за относительно большой величины недиагональных элементов кинематической матрицы и амплитуды их изменения в разных точках ППЭ (т.е. из-за так называемой кинематической ангармоничности). Мы рассматриваем системы, в которых насыщенное или ненасыщенное циклопропановое кольцо связано с различными заместителями: фторметильная группа ( $-\text{CH}_2\text{F}$ ), хлорметильная группа ( $-\text{CH}_2\text{Cl}$ ), дифторметильная группа ( $-\text{CHF}_2$ ), формильная группа ( $-\text{C}(\text{O})\text{H}$ ), ацилфторидная группа ( $-\text{C}(\text{O})\text{F}$ ), ацилхлоридная группа ( $-\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ ) и др. Все эти молекулы имеют только одно движение большой амплитуды — вращение заместителя относительно трехчленного цикла. Структуры некоторых из них приведены на рисунке 1.

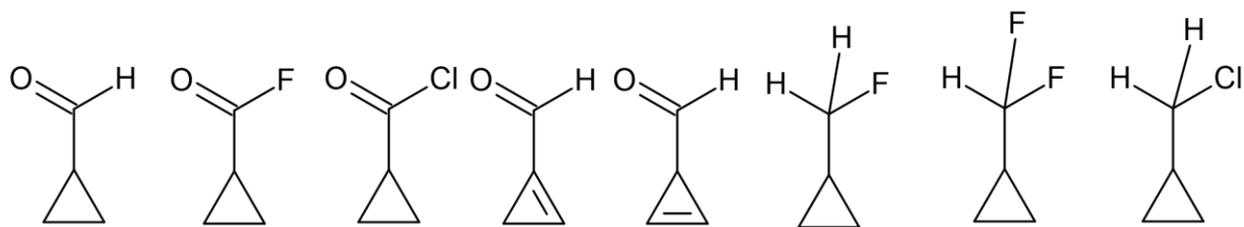


Рис. 1. Структуры некоторых исследуемых молекул

Для молекул циклопропанкарбальдегида, фтор- и хлорангидридов циклопропанкарбоновой кислоты ( $c\text{-Pr-C}(\text{=O})\text{H}$ , далее – CPСА,  $c\text{-Pr-C}(\text{=O})\text{F}$ , далее – CPFA и  $c\text{-Pr-C}(\text{=O})\text{Cl}$ , далее – CPСlА) существует антисимметричное низкочастотное деформационное колебание, имеющее сильную кинематическую связь с внутренним вращением. В случае этих молекул для точного моделирования конформационной динамики одномерной модели может быть недостаточно из-за обнаруженной кинематической взаимосвязи [5] (см. рисунок 2).

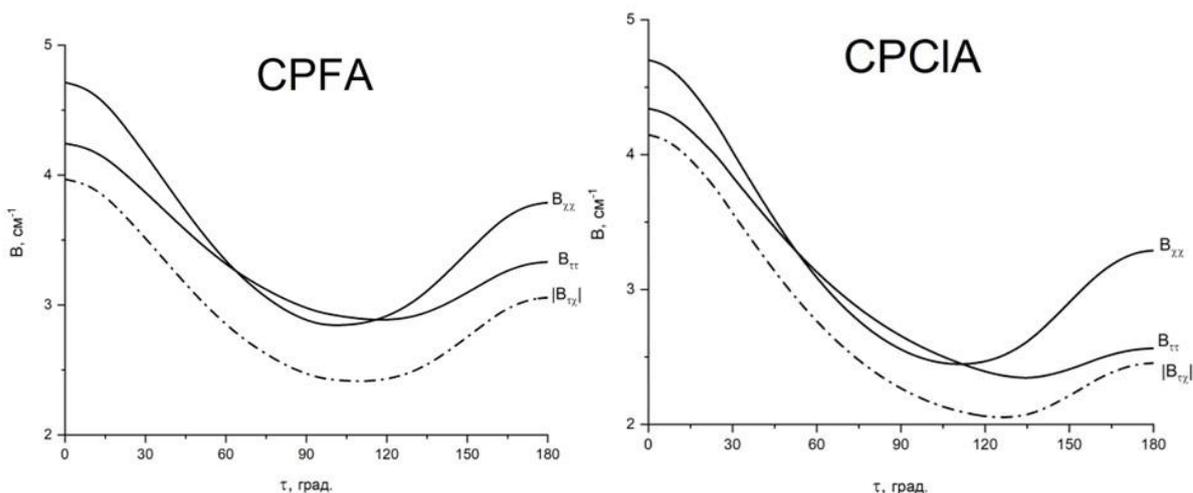


Рис. 2. Зависимость кинематических параметров от угла внутреннего вращения для молекул *c*-Pr-C(=O)Fi и *c*-Pr-C(=O)Cl

Для альдегидов с трехчленными ненасыщенными циклами авторы также обнаружили кинематическую взаимосвязь внутреннего вращения с ближайшим по частоте неплоским колебанием той же симметрии, которая сильно зависит от ориентации формильной группы относительно цикла [6]. В случае молекулы циклопропен-2-карбальдегида CP2CA (атом углерода формильной группы выходит из плоскости цикла) обнаружена существенная кинематическая взаимосвязь между внутренним вращением и ближайшим по энергии неплоским колебанием, а в случае же молекулы циклопропен-1-карбальдегида CP1CA (атом углерода формильной группы лежит в плоскости цикла) эта связь очень слабая (см. рис. 3).

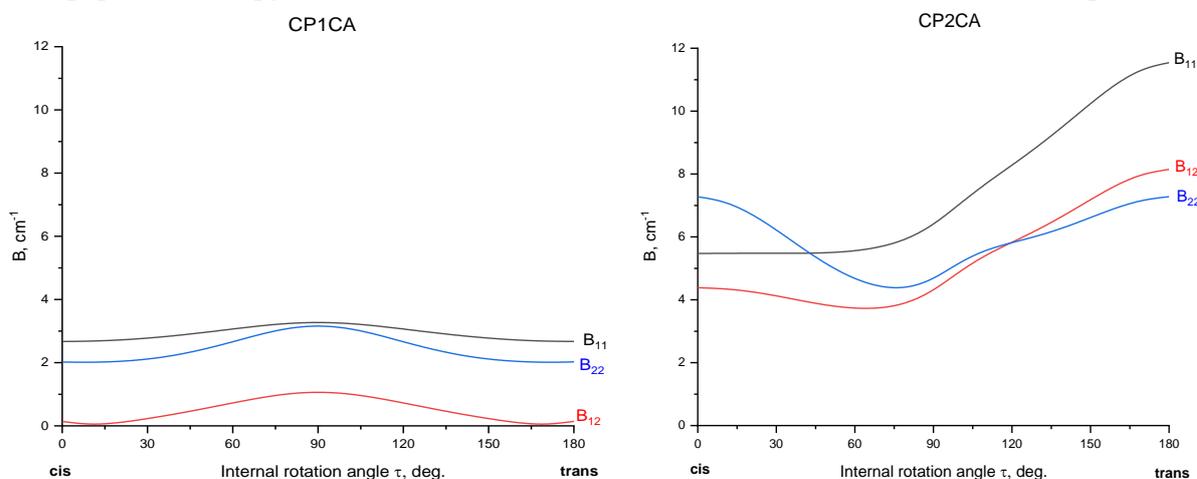


Рис. 3. Зависимость кинематических параметров от угла внутреннего вращения для молекул альдегидов, содержащих ненасыщенное циклопропановое кольцо

Для молекул фторметилциклопропана *c*-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>F и дифторметилциклопропана *c*-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>CHF<sub>2</sub> квантово-химические расчеты указали на малую степень взаимосвязи внутреннего вращения с близкими по энергии колебаниями, что следует из малой кривизны путей минимальной энергии соответствующих колебаний на двумерной карте сечений ППЭ, а также малого значения перекрестного члена матрицы  $B_{ij}$  в окрестностях конформеров молекул (см. рис 4. Для молекулы *c*-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>F, для дифтор-замещенного аналога ситуация аналогична). Это позволяет надеяться, что полученные в литературе экспериментальные потенциалы внутреннего вращения этих молекул достаточно надежны, на что также указывает их хорошее согласие с результатами наших и литературных расчетов различными методами квантовой химии.

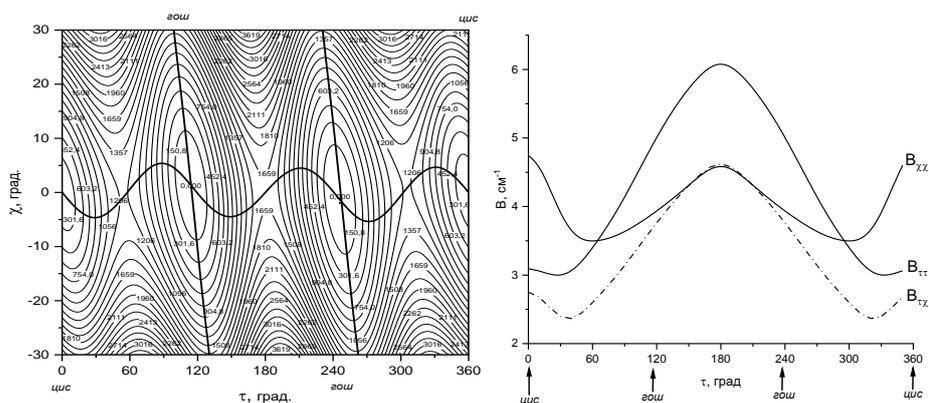


Рис. 4. Двумерные сечения ППЭ молекулы  $c\text{-C}_3\text{H}_5\text{CH}_2\text{F}$  по координатам внутреннего вращения и неплоского колебания формильной группы (слева) и зависимость кинематических параметров от угла внутреннего вращения (справа)

Для выделения роли кинематической составляющей в образовании колебательной взаимосвязи также рассматривались задачи, в которых потенциал в окрестностях минимумов приближенно описывался как сумма двух функций, зависящих только от одной колебательной координаты. Различие энергий торсионных уровней в двумерной задаче с таким потенциалом и в одномерной задаче для внутреннего вращения в основном обусловлено влиянием кинематических факторов.

В докладе также сделана 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 теоретические результаты решения двумерной колебательной задачи. 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 в рамках государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова, регистрационный номер 121031300176-3.*

1. Harthcock M.A., Laane J. Calculation of Kinetic Energy Terms for the Vibrational Hamiltonian: Application to Large-Amplitude Vibrations Using One-, Two-, and Three-Dimensional Models // J. Mol. Spectrosc. 1982. V. 91, N. 2, P. 300-324.
2. Harthcock M.A., Laane J. Calculation of Two-Dimensional Vibrational Potential Energy Surfaces Utilizing Prediagonalized Basis Sets and Van Vleck Perturbation Methods // J. Phys. Chem. 1985. V. 89, N. 20, P. 4231-4240.
3. 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, N. 44, P. 10159–10165
4. 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 Part A. 2016. V. 161, P. 155–161
5. Akimov G.A., Bataev V.A., Styopin S.S. Features of the Conformational Dynamics of Cyclopropanoic Acid Fluoride and Cyclopropanoic Acid Chloride Molecules in the Ground Electronic State // Russ. J. Phys. Chem. A. 2024. V. 98, N. 5, P. 121-127.
6. Bataev V.A., Styopin S.S. Specificity of internal rotation in aldehydes with three-membered rings // Mendeleev Commun. 2023, V. 33, N. 3, P. 416-419.

# КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ ПИРРОЛЬНОГО ЯДРА ИЗ БИС(2-ХЛОРПРОПЕН-2-ИЛ)СУЛЬФИДА В СРЕДЕ KOH/N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O

Тепляшин Н.В.<sup>1,2</sup>, Розенцвейг И.Б.<sup>1,2</sup>, Бобков А.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Иркутский государственный университет

<sup>2</sup>Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН

Исследование механизмов многомаршрутных каскадных сборок из полифункциональных соединений экспериментальными методами часто затруднено или вовсе невозможно, поэтому квантово-химические исследования имеют фундаментальное значение в понимании закономерностей осуществления таких реакций.

Недавно в Иркутском институте химии из бис(2-хлорпропен-2-ил)сульфида **I** был продемонстрирован синтез циклооктадитиофена **II**, гидразона 3-метил-5-метилендигидротиофенона **III** и производного *N*-аминопиррола **IV**, с выходами 14%, 68% и 10% соответственно (Схема 1) [1]. При оптимизации условий синтеза был также обнаружен азин ацетона и дигидротиофенона **V**. Позже **V** был получен из **I** при большем содержании гидразина (Схема 2).

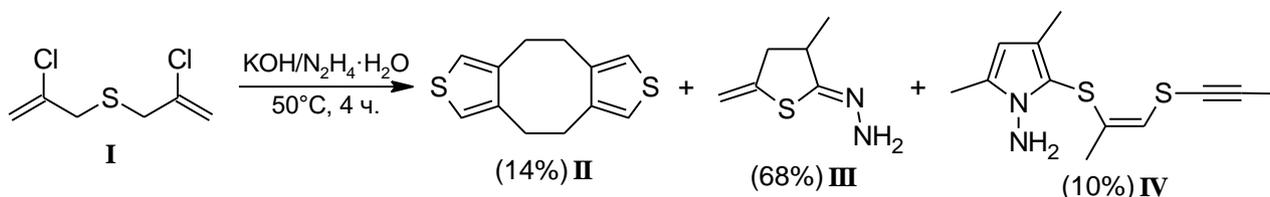


Схема 1. Синтез циклооктадитиофена **II**, гидразона 3-метил-5-метилендигидротиофенона **III** и производного *N*-аминопиррола **IV** из бис(2-хлорпропен-2-ил)сульфида **I**

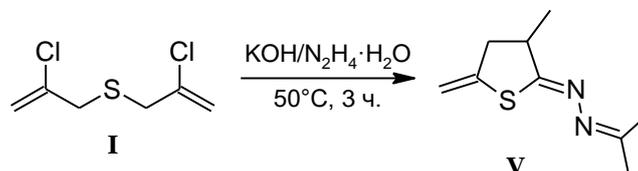


Схема 2. Синтез азина ацетона и дигидротиофенона **V** из бис(2-хлорпропен-2-ил)сульфида **I**

Нами был разработан и теоретически изучен механизм формирования **V** из **I** [2]. В ходе этого исследования показано, что в реакционной смеси могут образоваться следующие промежуточные соединения: алленилпропинилсульфид **VI**, пропинтиолят-ион **VII** и изопронилдiazен **VIII**. Ретросинтетический анализ структуры **IV** приводит к выводу о том, что она может быть сформирована из **VI**, **VII** и **VIII** (Схема 3). Квантово-химическое исследование механизма сборки 3,5-диметил-2-{[(1*Z*)-1-(пропинилсульфанил)пропенил-2]сульфанил}-1*H*-пирроламина **IV** из бис(2-хлорпропен-2-ил)сульфида через **VI**, **VII** и **VIII** стало целью данной работы.

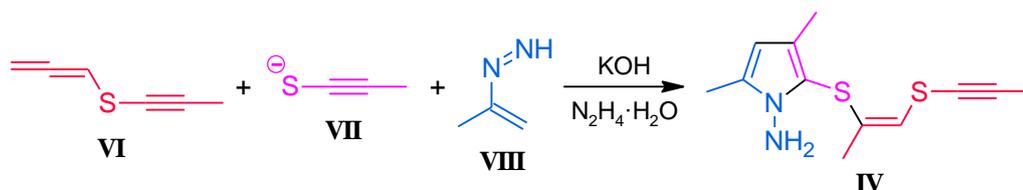


Схема 3. Предполагаемая сборка 3,5-диметил-2-{[(1*Z*)-1-(пропинилсульфанил)пропенил-2]сульфанил}-1*H*-пирроламина **IV**

Квантово-химическое моделирование реакции выполнено с использованием комбинированного подхода B2PLYP-D2/6-311+G\*\*//B3LYP/6-31+G\*. Дополнительно учитывалась поправка на энергию сольватации в IEF PCM. Изменение энтропии вещества

при переходе из газовой фазы в раствор гидразин-гидрата учтено согласно уравнению:  $T\Delta S_f = 0.6 \cdot T\Delta S_g - 0.22$  ккал/моль. Все расчеты проведены в программном пакете Gaussian 16.

Дегидрохлорирование бис(2-хлорпропен-2-ил)сульфида **I** до бис(алленил)сульфида **2** под действием гидроксид-иона осуществляется по механизму E1cB с результирующим барьером  $\Delta G^\ddagger = 6.6$  ккал/моль (Схема 4). Затем с активационным барьером  $\Delta G^\ddagger = 12.8$  ккал/моль происходит алленил-пропинильная перегруппировка с образованием алленилпропинилсульфида **VI**. После этого в присутствии щелочи к срединному атому алленильного фрагмента присоединяется молекула гидразина ( $\Delta G^\ddagger = 19.6$  ккал/моль) с формированием гидразинилпропенилсульфида **3**. Изомеризация гидразинила в гидразон **4** осуществляется с небольшим барьером активации  $\Delta G^\ddagger = 3.3$  ккал/моль. Последующее депротонирование терминального атома азота приводит к разрыву связи C–S с результирующим барьером  $\Delta G^\ddagger = 7.4$  ккал/моль и образованию изопропенилдиазена **VIII** и пропинтиолят-иона **VII**.

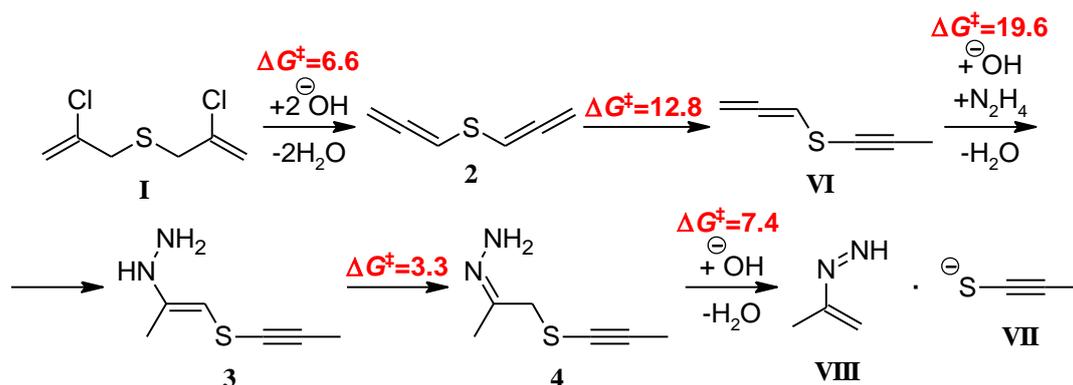


Схема 4. Предполагаемый механизм образования алленилпропинилсульфида, изопропенилдиазена и пропинтиолят-иона ( $\Delta G^\ddagger$ , ккал/моль)

Алленилпропинилсульфид **VI**, пропинтиолят-ион **VII** и  $\text{HO}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$  образуют комплекс **5** с повышением свободной энергии на  $\Delta G = 1.8$  ккал/моль (Рис. 1). Присоединение пропинтиолята к срединному атому пропинильного фрагмента алленилпропинилсульфида через  $\text{TS}_{5 \rightarrow 6}$  характеризуется барьером активации  $\Delta G^\ddagger = 17.6$  ккал/моль. Образующийся при этом винильный карбанион в составе комплекса **6** безбарьерно протонируется водой с формированием комплекса **7**. Последующее включение в комплекс **7** изопропенилдиазена **VIII** приводит к комплексу **8** с повышением свободной энергии на  $\Delta G_{8-7} = 5.1$  ккал/моль. Депротонирование изопропенилдиазена гидроксид-ионом эндозергично ( $\Delta G_{9-8} = 15.1$  ккал/моль) и приводит к формированию 2-дiazенилпропенид-иона в составе комплекса **9**. Дальнейшее присоединение 2-дiazенилпропенид-иона к срединному атому пропинильного фрагмента через  $\text{TS}_{10 \rightarrow 11}$  характеризуется высоким результирующим барьером активации  $\Delta G^\ddagger = 36.4$  ккал/моль. В процессе спуска по координате реакции происходит протонирование образующегося винильного карбаниона, что приводит к комплексу **11** с понижением свободной энергии системы до  $\Delta G_{11-1} = -16.5$  ккал/моль.

Депротонирование метиленового атома углерода через  $\text{TS}_{12 \rightarrow 13}$  характеризуется барьером активации  $\Delta G^\ddagger = 11.3$  ккал/моль (Рис. 2). Последующая атака интернального азота на C1 атом ( $\text{TS}_{14 \rightarrow 15}$ ) приводит к образованию производного 3-пирролинил-N-азанида в составе комплекса **15** с небольшим барьером  $\Delta G^\ddagger = 3.6$  ккал/моль. Протонирование азанид-иона происходит безбарьерно с понижением свободной энергии до  $\Delta G_{16-1} = -38.6$  ккал/моль.

Ароматизация образовавшегося в комплексе **16** N-амино-3-пирролина осуществляется путем переноса протона из второго положения на метилиденновый углерод в пятом положении цикла. Депротонирование углерода во втором положении пирролинового цикла характеризуется барьером активации  $\Delta G^\ddagger = 10.5$  ккал/моль ( $\text{TS}_{17 \rightarrow 18}$ ) и сопровождается повышением свободной энергии на  $\Delta G_{18-16} = 8.7$  ккал/моль. Дальнейшая миграция молекулы воды и протонирование карбаниона при атоме углерода в пятом положении цикла осуществляется безбарьерно с образованием 3,5-диметил-2-[[1(Z)-1-(алленилсульфанил)-

пропенил-2]сульфанил}-1*H*-пиррол-*N*-амина **19** и понижением энергии до  $\Delta G_{19-1} = -58.4$  ккал/моль.

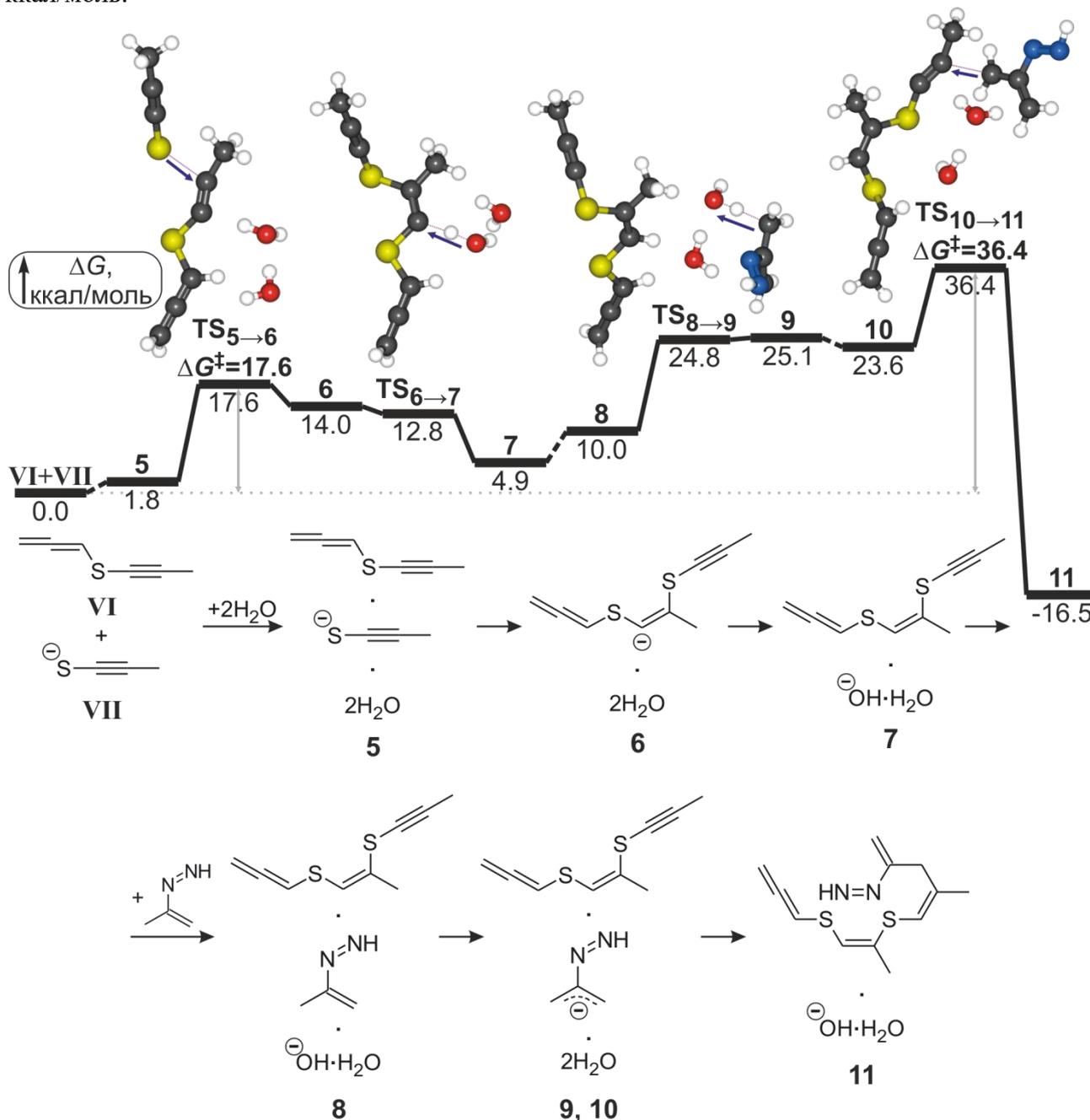


Рис. 1. Реакционный профиль, схема и структуры переходных состояний последовательных присоединений пропионилтиолят-иона и изопрופןилдiazена к алленилпропионилсульфиду,  $\Delta G$  и  $\Delta G^\ddagger$  в ккал/моль

Ранее нами было показано, что алленил-пропионильные перегруппировки органических сульфидов в среде KOH/N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O осуществляются достаточно легко [3]. Перегруппировка **19** в целевое пропионильное производное **IV** сопровождается понижением свободной энергии на  $\Delta G_{IV-19} = -1.8$  ккал/моль.

В ходе исследования предложен механизм образования производного *N*-аминопиррола из алленилпропионилсульфида, пропионтиолят-иона и изопрופןилдiazена, и методами квантовой химии рассчитаны термодинамические и кинетические характеристики реакции. Значительная величина барьера ( $\Delta G^\ddagger = 36.4$  ккал/моль) лимитирующей стадии сборки – присоединения изодiazенилпропенид-иона к пропионильному атому углерода – по всей видимости, определяет наименьшее содержание пиррола в продуктах реакции (Схема 1).

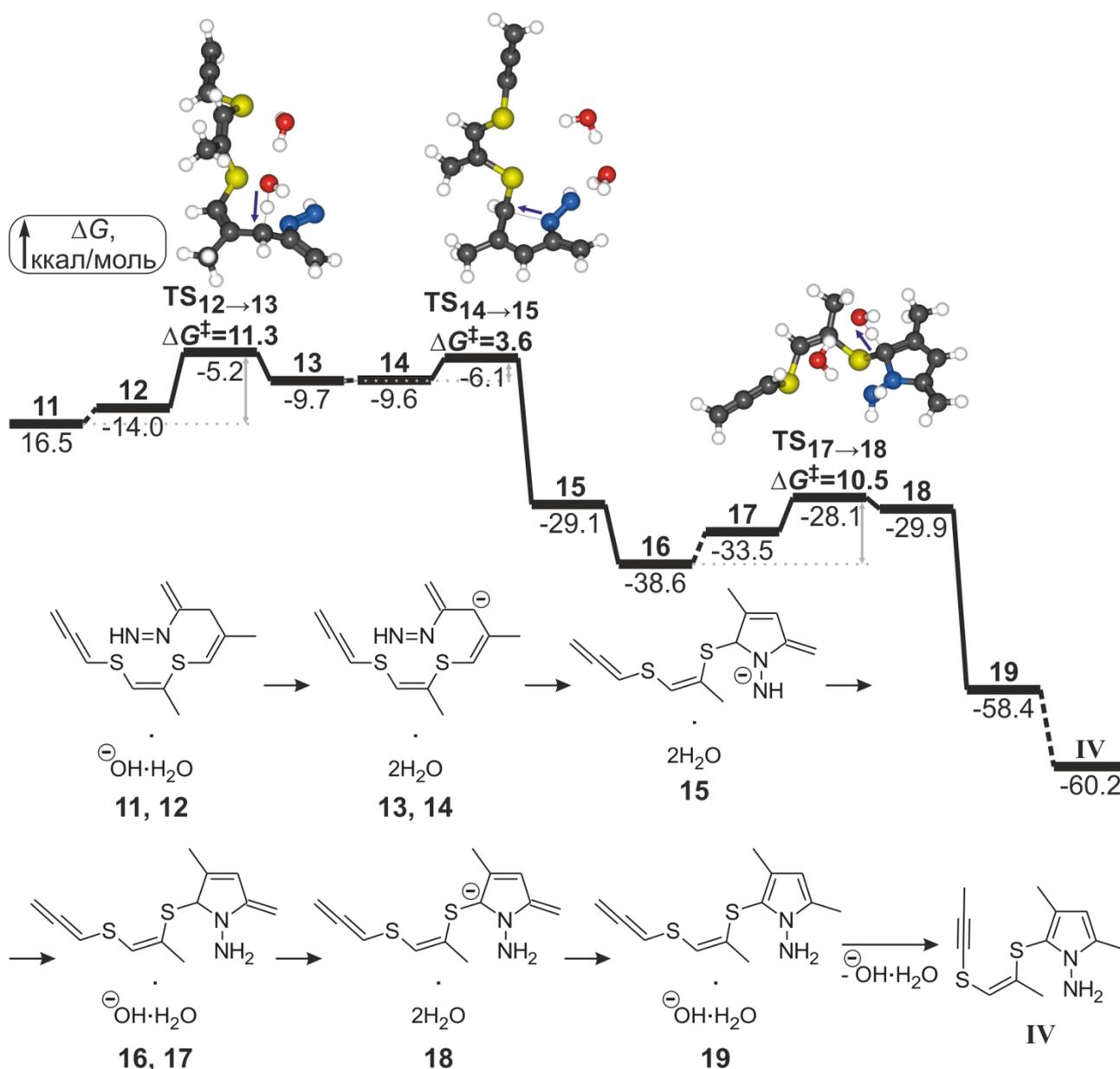


Рис. 2. Реакционный профиль, схема и структуры переходных состояний образования пиррольного цикла,  $\Delta G$  и  $\Delta G^\ddagger$  в ккал/моль

Исследование проведено при финансовой поддержке гранта Иркутского государственного университета для молодых ученых № 091-25-315 «Квантово-химическое исследование механизма образования пиррольного каркаса из алленилпропинилсульфида в среде  $\text{KOH}/\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ » и Минобрнауки РФ (№ проекта FZZE-2024-0002).

1. I.B. Rozentsveig, V.S. Nikonova, V.V. Manuilov, I.A. Ushakov, T.N. Borodina, V.I. Smirnov, N.A. Korchevin. Heterocyclization of bis(2-chloroprop-2-en-1-yl)sulfide in hydrazine hydrate– $\text{KOH}$ : synthesis of thiophene and pyrrole derivatives // *Molecules*. 2022. V. 27, N. 20. P. 6785.
2. Тепляшин Н.В., Бобков А.С. Квантово-химическое исследование механизма образования азина дигидротиофенона и ацетона из бис(2-хлорпропен-2-ил)сульфида в среде  $\text{KOH}/\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  // Сборник трудов международной научно-практической школы-конференции «Полярное сияние 2025.».
3. N.V. Teplyashin, A.S. Bobkov, N.A. Korchevin, I.B. Rozentsveig, N.M. Vitkovskaya. Reactivity of bis(2-chloroprop-2-enyl)sulfide in the system hydrazine hydrate/alkali: A quantum chemical insight // *J. Phys. Org. Chem.* 2023. V. 36, N. 9. P. e4515.

## МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ВКЛЮЧЕНИЯ С $\beta$ -ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ

Терехина Е.Н.<sup>1</sup>, Одинцова Е.Г.<sup>2</sup>, Антипова М.Л.<sup>2</sup>, Петренко В.Е.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет

<sup>2</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН

Циклодекстрины (ЦД) обладают способностью образовывать комплексы включения с различными органическими молекулами путем молекулярной инкапсуляции. Благодаря этому свойству, ЦД и их производные стали удобным инструментом для создания новых лекарственных препаратов. Они используются для повышения растворимости малорастворимых веществ и, следовательно, позволяют отказаться от применения органических растворителей. Растет интерес к применению ЦД в качестве средства для улучшения физической и химической стабильности активных веществ, для повышения их местной переносимости. Лекарственные средства, содержащие ЦД и их производные, широко представлены в фармацевтических препаратах в различных категориях, включая пероральные, парентеральные, местные и офтальмологические.

ЦД представляют собой циклические олигосахариды, получаемые на основе крахмала путем циклизации в присутствии циклогликозилтрансферазы. Они состоят из  $\alpha$ -(1,4) связанных глюкопиранозных звеньев. Существует несколько видов нативных циклодекстринов. Наиболее часто используемые  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -ЦД состоят соответственно из шести, семи и восьми  $\alpha$ -(1,4) глюкопиранозных звеньев. Молекула  $\beta$ -ЦД имеет форму тора. Благодаря пространственному расположению гидроксильных групп, молекула имеет полярную гидрофильную внешнюю поверхность и неполярную гидрофобную внутреннюю полость. В результате такого строения,  $\beta$ -ЦД способны в водной среде инкапсулировать гостевые молекулы и образовывать комплексы включения.

Хелидоновая кислота (4-*oxo*-4H-pyrone-2,6-dicarboxylic) (рис. 1) – это  $\gamma$ -пироновое соединение, препарат, выделяемый из экстракта растения *Saussureacontroversa*, известный своей многообещающей биологической и фармакологической активностью. Хелидоновая кислота (ХК) высоко ценится в китайской фитотерапии. Разносторонние исследования доказали, что ХК обладает целым рядом потенциальных терапевтических эффектов: онкостатическим, мягким анальгетическим, антимикробным, седативным, противовоспалительным, гиполипидемическим, иммуномодулирующим [1]. Исследования ХК в качестве перспективного кандидата для создания лекарственных средств показали, что ее существенным недостатком, затрудняющим применение в качестве фармакологических продуктов или фитопрепаратов, является низкая растворимость в воде [2]. Необходим поиск водорастворимых лекарственных форм ХК, обеспечивающих адресную доставку и контролируемое высвобождение активного вещества. Одной из перспективных стратегий в этом направлении является инкапсуляция активного вещества ЦД [3].

Методы молекулярного моделирования: расчеты в рамках теории функционала плотности (DFT), молекулярный докинг, молекулярная динамика (МД) – надежные инструменты на начальном, предэкспериментальном этапе исследования потенциала ЦД для инкапсуляции биоактивных соединений.

Целью нашего исследования является изучение возможности инкапсуляции молекулы ХК в  $\beta$ -ЦД, оценка стабильности комплекса включения в водной среде при температуре окружающей среды 298 К

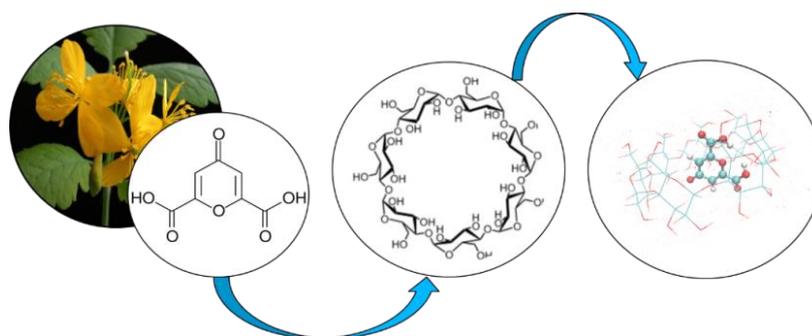


Рис. 1. Схема изображения комплексообразования молекулы хелидоновой кислоты с  $\beta$ -циклодекстрином

Для построения молекулярной структуры молекулы ХК мы использовали программный пакет GaussView 5. Поиск оптимальных конформаций осуществлялся в два этапа. На первом этапе проводился расчет зависимости потенциальной энергии ХК от величины торсионных углов внутреннего вращения  $-\text{COOH}$ . В результате оптимизации структуры были получены десять конформаций, отличающихся расположением двух групп  $-\text{COOH}$ . При оптимизации были рассчитаны длины связей, валентные углы и распределение зарядов по Малликену. Отсутствие мнимых частот колебаний подтвердило стационарный характер полученных структур. Все расчеты проводились в программном комплексе Gaussian16 [4] в рамках метода DFT-B3LYP с базисом 6-311++G(d,p). Полученная структура (рис. 2) использовалась в качестве исходной для создания комплексов включения с  $\beta$ -ЦД. Структура для  $\beta$ -ЦД была взята из Кембриджской Структурной базы данных [5 (ref. 1107195)]. Оптимизация молекулярной структуры  $\beta$ -ЦД проводилась методом DFT с базисом B3LYP6-31G++ в Gaussian 16.

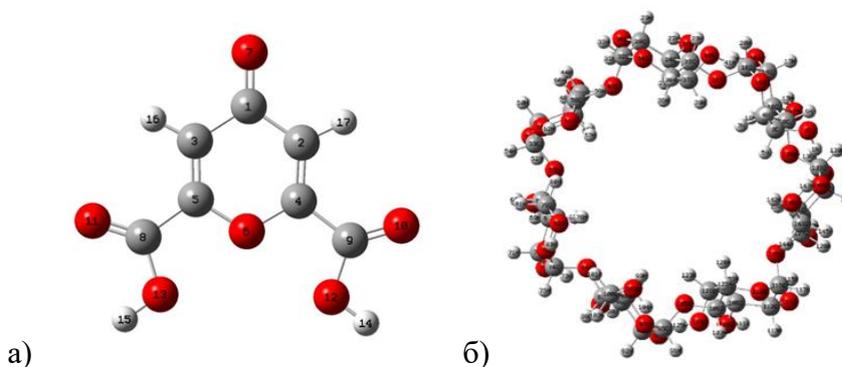


Рис. 2. Конформации хелидоновой кислоты (а) и  $\beta$ -циклодекстрина (б)

С использованием программного пакета AutoDock 4.2 [6] был проведен поиск оптимального положения молекулы ХК в полости  $\beta$ -ЦД, расчет энергии связывания и основных её вкладов. Ламарковский генетический алгоритм использовался для поиска комплекса  $\beta$ -ЦД/ХК с минимальной свободной энергией. Молекула  $\beta$ -ЦД рассматривалась как фиксированная структура усеченного конуса, а гостевая структура ХК находилась в свободном движении. Было выполнено 100 расчетов стыковки. Молекулярную графику и анализ выполняли с помощью пакета UCSF Chimera.

По результатам докинга был проведен кластерный анализ конформаций по величине среднеквадратичной разности (RMSD) координат между конформациями с эталоном кластера и энергии связывания комплекса. Было получено девять структурно схожих кластеров, ранжированных в порядке возрастания энергии (таблицы 1–2).

Таблица 1

Результаты кластерного анализа докинговых конфигураций по энергии связывания лиганда (ХК) и рецептора ( $\beta$ -ЦД)

Ранг кластера	Наименьшая $E_{\text{связ}}$ , ккал/моль	Шаг	Средняя $E_{\text{связ}}$ , ккал/моль	Число включений
1	-2.91	26	-2.84	33
2	-2.87	20	-2.84	5
3	-2.85	7	-2.81	29
4	-2.85	92	-2.72	5
5	-2.84	80	-2.80	5
6	-2.82	44	-2.74	13
7	-2.81	12	-2.78	7
8	-2.76	2	-2.64	2
9	-2.68	79	-2.68	1

Таблица 2

Результаты кластерного анализа докинговых конфигураций по RMSD при построении супрамолекулярного комплекса  $\beta$ -ЦД с ХК

Ранг	Шаг	$E_{\text{связ}}$ , ккал/моль	Кластерный RMSD	Эталонный RMSD
1	26	-2.91	0.00	2.37
2	20	-2.87	0.00	2.05
3	7	-2.85	0.00	2.72
4	92	-2.85	0.00	3.11
5	80	-2.84	0.00	3.05
6	44	-2.82	0.00	3.31
7	12	-2.81	0.00	3.40
8	2	-2.76	0.00	2.95
9	79	-2.68	0.00	3.43

Вариант комплекса включения  $\beta$ -ЦД/ХК с самой низкой энергией связывания (по докингу) был оптимизирован с использованием метода DFT6-31G++ в Gaussian16.

Энергия взаимодействия комплекса была рассчитана по формуле  $\Delta E = E_{\text{комплекс}} - (E_{\text{ХК}} + E_{\text{ЦД}})$  и составила  $-47.82$  кДж/моль.

Полученная модель комплекса включения использовалась в качестве исходной структуры при моделировании методом молекулярной динамики (МД). МД моделирование комплекса ХК с  $\beta$ -ЦД выполнялось в водной среде при температуре 298 К. Моделирование проводилось в NVT-ансамбле с использованием программного пакета GROMACS 2019.6 [7] с GPU-ускорителями, позволяющими выполнять высокопроизводительные параллельные вычисления. Силовое поле  $\beta$ -ЦД и ХК создавалось с помощью LigParGenServer [8]. Для воды была взята модель TIP4P с силовым полем OPLS-AA. При моделировании использовались периодические граничные условия, интегрирование уравнений движения проводилось по алгоритму Верле. Модифицированный метод суммирования по Эвальду применялся для учета поправок дальнедействующих электростатических взаимодействий с радиусом отсечки 1.2 нм. Такой же радиус отсечки был выбран для вандерваальсовых взаимодействий. В кубическую ячейку с периодическими граничными условиями помещался один комплекс  $\beta$ -ЦД/ХК, затем в ячейку добавлялось 5832 молекулы воды и корректировалась длина ребра ячейки для сохранения плотности  $0.997$  г/см<sup>3</sup>. Минимизация и уравнивание системы проводилось в течение 100 нс. Отклонение полной энергии системы на каждом шаге

уравновешивания и последующего моделирования не превышало 3% от ее среднего значения. Для расчета свойств исследуемого комплекса рассчитывались траектория длительностью по 1 мкс с шагом 2 пс. Анализ траектории выполнялся с помощью графической программы VMD.

С использованием инструментов пакета GROMACS 2019.6 из полученной MD траектории были рассчитаны: среднеквадратичное отклонение (RMSD), площадь поверхности, доступной растворителю (SASA), количество и время жизни водородных связей.

Как показал анализ траекторий, существование/несуществование комплекса включения  $\beta$ -ЦД/ХК в водной среде – явление эпизодическое. Поэтому мы сочли целесообразным оценивать сольватное окружение как комплекса включения, так и «свободных», по отдельности находящихся в объеме флюида, молекул ChAc  $\beta$ -CD. Для этого из MD траекторий были «вырезаны» участки, соответствующие инкапсуляции и высвобождению ChAc. Например, для оценки стабильности комплекса включения были рассчитаны RMSD всех атомов для молекул  $\beta$ -ЦД, ХК и их комплекса (таблица 3).

Таблица 3

RMSD для комплекса включения в периоды инкапсуляции, а также для молекулы  $\beta$ -ЦД и ХК за весь интервал наблюдения (1 мкс)

	RMSD, нм			
	среднее	стандартное отклонение	минимум	максимум
298 К				
комплекс*	0.242	0.056	0.133	0.384
$\beta$ -ЦД	0.091	0.018	$4.626 \cdot 10^{-5}$	0.181
ХК	0.054	0.020	$4.168 \cdot 10^{-7}$	0.097

\* В периоды существования комплекса включения

В результате MD моделирования получено: комплекс включения ХК с  $\beta$ -ЦД является стабильной структурой, образование комплекса в водной среде происходит через образование водородных связей с «гостем» и «хозяином».

1. Miroshnichenko L.A., Polyakova T.Yu., Avdeeva E.Yu., Krivoshchekov S.V., Khlusov I.A., Belousov M.V. Chelidonic acid and its derivatives: general spectrum of biological activity and osteogenic properties (Review) // Drug development & registration. 2022. V. 11. P.60.
2. Warnasih S., Mulyati A.H., Kholisoh S. Molecular docking studies of Phoenix dactylifera L. against SARS-CoV-2 ACE-2 receptor // J. Kartika Kimia. 2022. V. 5. P.107-117.
3. Hokmabady L., Mohebbi E. Inclusion complexes of natural and modified cyclodextrins with nilotinib anticancer drug: insights from molecular docking and molecular dynamics simulation // Chem. Pap. 2025. V. 79. P.8799-8814.
4. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., et al., Gaussian 16, Gaussian Inc.: Wallingford, CT, USA, 2016.
5. Lindner K., Saenger W. Crystal and molecular structure of cyclohepta-amylose dodecahydrate // Carbohydrate Research. 1982. V. 99. P.103-115.
6. Morris G.M., Huey R., Lindstrom W., Sanner M.F., Belew R.K., Goodsell D.S., Olson A.J. Auto Dock 4 and Auto Dock Tools 4: automated docking with selective receptor flexibility // J. Comp. Chem. 2009. V. 30. P.2785-2791.
7. GROMACS 2019.6. <https://manual.gromacs.org/documentation/2019.6>
8. Dodda L.S., de Vaca I.C., Tirado-Rives J. LigParGen web server: an automatic OPLSAA parameter generator for organic ligands // Nucl. ac. research. 2017. V. 45. P.1-6.

# КООПЕРАТИВНЫЕ ЭФФЕКТЫ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ: ВЛИЯНИЕ НА СТРУКТУРУ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

Тупикина Е.Ю.

Санкт-Петербургский государственный университет

Водородные связи представляют собой фундаментальные невалентные взаимодействия, определяющие структуру и свойства молекулярных систем от простейших молекул (вода, аммиак и пр.) до сложных биологических макромолекул. Эти контакты с энергией 1–50 ккал/моль обеспечивают стабильность белковых структур, «сворачивание» ДНК и уникальные физические характеристики жидкой воды.

Большинство экспериментальных и теоретических количественных данных в настоящий момент накоплено для простых модельных систем, в которых, чаще всего, присутствует всего одна водородная связь, однако в реальных химических и биологических структурах водородные связи множественны. В таких системах проявляется эффект, известный под названием «кооперативность» – неаддитивное взаимное влияние, при котором образование одной водородной связи изменяет электронную поляризуемость и геометрию соседних водородных связей. Кооперативные эффекты приводят к изменению межатомных расстояний, перераспределению электронной плотности и нелинейному росту (или убыли) энергии взаимодействия, превышающему аддитивную сумму парных вкладов [1, 2].

Значение кооперативности водородных связей проявляется в ключевых химических и биологических процессах. В активных центрах ферментов кооперативные сетки водородных связей стабилизируют переходные состояния, существенно снижая барьеры каталитических реакций [3]. В белках они определяют термодинамическую стабильность вторичных структур и обеспечивают механизмы аллостерического регулирования. В кластерах воды кооперативность объясняет аномальные свойства льда и температурную зависимость физических параметров жидкости. В супрамолекулярной химии эти эффекты лежат в основе дизайна адаптивных материалов и селективных рецепторов.

Несмотря на очевидную значимость явления, количественная интерпретация кооперативности водородных связей остается сложной задачей. ИК и рамановская спектроскопия позволяют оценивать изменение прочности связи по сдвигу полос валентных колебаний протонодонорной группы и росту интенсивности. ЯМР-спектры могут отражать кооперативные эффекты через сдвиг сигнала мостикового протона  $^1\text{H}$  и скалярные константы спин-спинового взаимодействия. Квантово-химическое моделирование и молекулярная динамика помогают выделять физические вклады, описывать механизмы кооперативности и времена жизни связей. Однако разработка общей теории кооперативности водородных связей остается делом будущего.

1. Tupikina E.Yu. Cooperativity of hydrogen bonds in biomolecular systems and their influence on structure and function // *Coord. Chem. Rev.* 2026. Т 549. С. 217378.
2. Tupikina E.Yu., Denisov G.S., Tolstoy P.M. Anticooperativity of  $\text{FH}\cdots\text{Cl}^-$  hydrogen bonds in  $[(\text{FH})_n\text{Cl}]^-$  clusters ( $n=1\dots 6$ ) // *J. Comput. Chem.* 2019. Т. 40. №. 32. С. 2858–2867.
3. Kaplanskiy M.V., Kruglov, M.L., Vanin, A.A., Tupikina, E.Yu. Dynamics of non-covalent interactions during the P–O bond cleavage reaction by ribonuclease A // *Phys. Chem.Chem.Phys.* 2024. Т. 26. №. 31. С. 21061–21073.

# МЕТОДЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ СВЯЗАННЫХ КОЛЕБАНИЙ В КАТИОНЕ $^{29}\text{Si}^{16}\text{O}^+$

Турченко П.Д.<sup>1,2</sup>, Скрипников Л.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова  
НИЦ «Курчатовский институт»

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет

При исследовании колебаний двухатомной молекулы может возникнуть ситуация, в рамках которой её электронные состояния начинают взаимодействовать через спин-орбитальное взаимодействие (SO), «отталкиваясь» друг от друга [1]. Такой случай требует решения электронной скалярно-релятивистской задачи (расчёта кривых потенциальной энергии (PECs), не учитывающих SO), расчёта кривой SO, а также эффективного учёта SO между взаимодействующими PECs. Последнее реализуется путём решения многоканальной колебательной задачи (канал – взаимодействующее электронное состояние, порождающее соответствующие ему изолированные колебания), или задачи связанных колебаний.

Задачу связанных колебаний можно решать несколькими методами, в настоящем докладе будут рассмотрены два. Первый, Sinc-DVR [2], призван записать оператор кинетической энергии в аналитической форме, что позволяет рассчитать волновые функции изолированных колебаний, в базе которых может быть представлена многоканальная волновая функция. Второй, Log-Derivative [3], основан на распространении на сетке матрицы логарифмической производной многоканальной волновой функции с последующим восстановлением её самой.

Рассмотрение задачи связанных колебаний незаменимо, когда в односсылочном подходе рассматриваются взаимодействующие PECs, поскольку оперирует невозмущёнными электронными состояниями и обеспечивает стабильные результаты.

Описанные подходы используются для получения многоканальных волновых функций связанных колебаний в катионе  $^{29}\text{Si}^{16}\text{O}^+$ , используемые для усреднения различных свойств в этой молекуле. В частности, молекулярного параметра, характеризующего ядерно-спин-зависимые эффекты, нарушающие пространственную чётность (например, анапольный момент [4]). Полученные результаты призваны обеспечить теоретическую поддержку планируемому международной коллаборацией учёных на базе MIT [5] эксперименту, цель которого – проверка Стандартной модели в секторе слабых взаимодействий.

*Работа поддержана грантом Российского научного фонда № 24-12-00092 и грантом фонда «БАЗИС» № 24-1-1-36-3.*

1. Е.А. Пазюк, В.И. Пупышев, А.В. Зайцевский, А.В. Столяров, Спектроскопия двухатомных молекул за рамками адиабатического приближения, Журн. физ. хим., 93 (10), 1461–1469 (2019).
2. J.R. Lund and B.V. Riley, A sinc-collocation method for the computation of the eigenvalues of the radial Schrödinger equation, IMA \ J. Numer. Anal., 4(1), 83–98 (1984).
3. J.M. Hutson, Coupled channel methods for solving the bound-state Schrödinger equation, \ Comput. Phys. Commun., 84(1–3), 1–18 (1994).
4. Ia B. Zel'dovich, Electromagnetic interaction with parity violation, \ Zh. Eksp. Teor. Fiz., 33, 1531–1533 (1958).
5. J. Kartheim, S.M. Udrescu, S.B. Moroch, et al., Electroweak nuclear properties from single molecular ions in a Penning trap, \ Phys. Rev. Lett., 133, 033003 (2024).

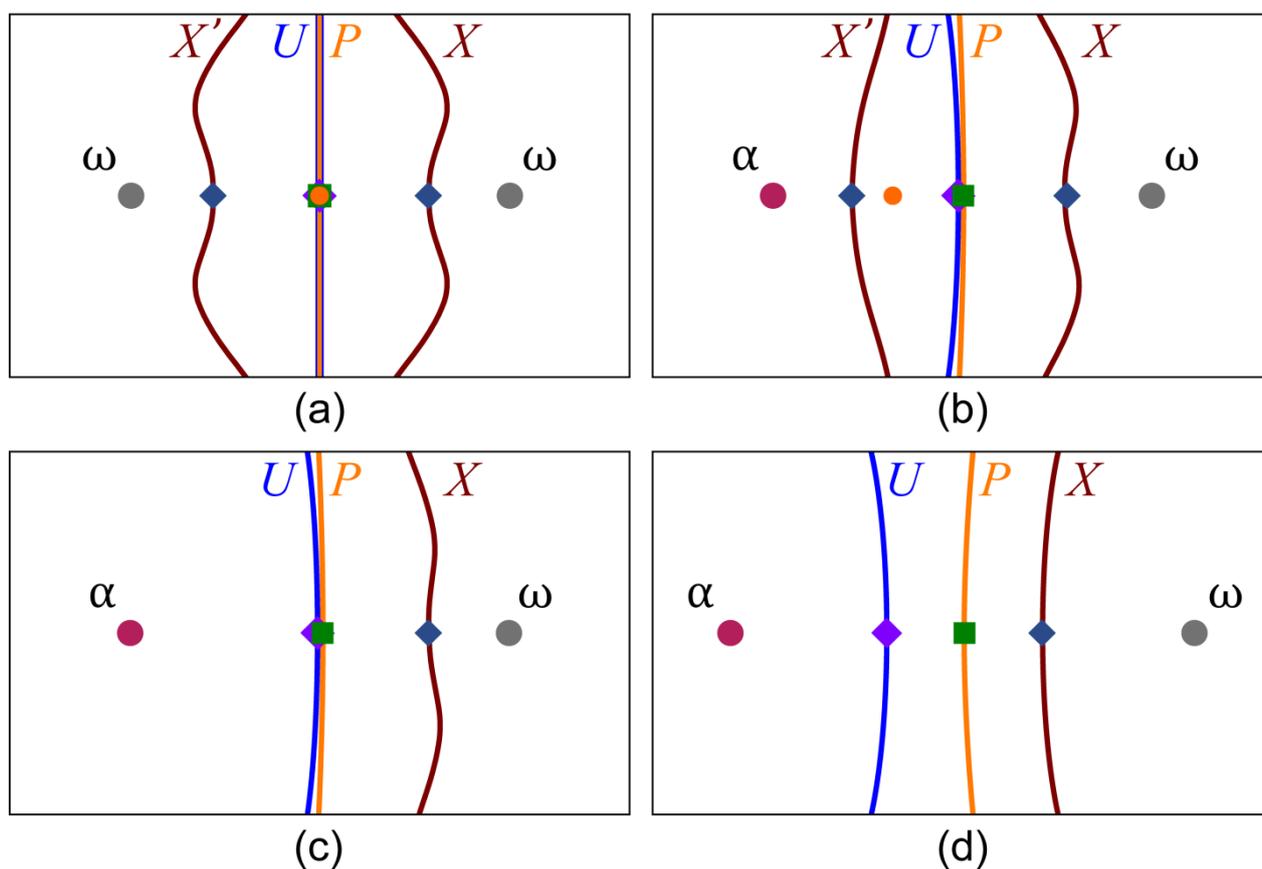
## МЕЖАТОМНЫЙ ПЕРЕНОС ЗАРЯДА И СОПУТСТВУЮЩИЕ ЯВЛЕНИЯ

Файзуллин Р.Р., Карташов С.В.

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова  
ФИЦ Казанский научный центр РАН

В докладе в терминах суперпозиции консервативных векторных полей электростатической силы, полной статической силы и градиента электронной плотности [1] дается определение межатомного переноса заряда и заявляется о ранее неопisanном явлении отклика, индуцированного переносом заряда и тесно связанным с проявлением обменной корреляции [2–10]. Представленное определение межатомного переноса заряда сопоставляется с определением, данным Бейдером и Маттой в работе [11]. На этом основании выдвигается критика прочно укрепившихся представлений о переносе заряда при образовании комплексов между кислотой Льюиса и основанием Льюиса [12–13].

В заключение доклада предлагается новый подход к описанию химической структуры и ее эволюции в терминах суперпозиции консервативных векторных полей электростатической силы, обменной силы и полной статической силы [8, 9, 14–15]. Основные типы межатомных взаимодействий, классифицированные в соответствии с взаимным расположением элементов полей [8], схематически изображены на рисунке.



Основные типы межатомных взаимодействий

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 25-23-00324).*

1. Shteingolts S.A., Stash A.I., Tsirelson V.G., Fayzullin R.R. Orbital-free quantum crystallographic view on noncovalent bonding: insights into hydrogen bonds,  $\pi\cdots\pi$  and reverse electron lone pair $\cdots\pi$  interactions // *Chem. Eur. J.* 2021. Vol. 27, Is. 28. P. 7789-7809.
2. Shteingolts S.A., Stash A.I., Tsirelson V.G., Fayzullin R.R. Real-space interpretation of interatomic charge transfer and electron exchange effects by combining static and kinetic potentials and associated vector fields // *Chem. Eur. J.* 2022. Vol. 28, Is. 48. ID: e202200985.
3. Kartashov S.V., Shteingolts S.A., Stash A.I., Tsirelson V.G., Fayzullin R.R. Electronic and crystal packing effects in terms of static and kinetic force field features: picolinic acid N-oxide and methimazole // *Cryst. Growth Des.* 2023. Vol. 23, Is. 3. P. 1726-1742.
4. Saifina A.F., Kartashov S.V., Stash A.I., Tsirelson V.G., Fayzullin R.R. Unified picture of interatomic interactions, structures, and chemical reactions by means of electrostatic and kinetic force density fields: Appel's salt and its ion pairs // *Cryst. Growth Des.* 2023. Vol. 23, Is. 4. P. 3002-3018.
5. Kartashov S.V., Fedonin A.P., Fayzullin R.R. Electronic force density fields: insights into partial bonds, transition states, and chemical structure evolution // *J. Phys. Chem. A.* 2024. Vol. 128, Is. 35. P. 7471-7488.
6. Kartashov S.V., Fedonin A.P., Fayzullin R.R. Exploring interatomic electron transfer and metal–ligand binding mechanism in trimethylenemethane iron tricarbonyl: insights from potentials per electron and corresponding force density fields // *Inorg. Chem.* 2024. Vol. 63, Is. 46. 21994-22008.
7. Takebayashi S., Ariai J., Kartashov S.V., Fayzullin R.R., Onoue T., Mibu K., Kang H.-B., Ishizu N. From 18- to 20-electron ferrocene derivatives via ligand coordination // *Nat. Commun.* 2025. Vol. 16. ID: 6124.
8. Kartashov S.V., Fayzullin R.R. Chemical structure and its evolution in terms of the superimposed electrostatic, exchange, and total static force fields, and the role of the electronic forces in atomic charge redistribution // *Struct. Chem.* DOI: 10.1007/s11224-025-02527-1.
9. Kartashov S.V., Fayzullin R.R. Pseudoatomic charge constraints and force-field flux relations governing local charge redistribution in electron–nuclear systems. An electronic-force-based insight into interatomic binding in diborane // *Struct. Chem.* DOI: 10.1007/s11224-025-02613-4.
10. Kartashov S.V., Saifina A.F., Fayzullin R.R. Structural topology of the vector field of the electronic virial energy density gradient in relation to the electron-transfer-induced responsive phenomenon // *Struct. Chem.* DOI: 10.1007/s11224-025-02650-z.
11. Bader R.F.W., Matta C.F. Atomic charges are measurable quantum expectation values: a rebuttal of criticisms of QTAIM charges // *J. Phys. Chem. A.* 2004. Vol. 108, Is. 40. P. 8385–8394.
12. Kartashov S.V., Fedonin A.P., Khusnutdinova J.R., Fayzullin R.R. Challenging the established view of Lewis-type interactions as formulated within quantum chemical topology: an interpretation of Si–Pt and M–Pt (M = Ga, In, and Sn) bonding in terms of electronic force fields // *Struct. Chem.* DOI: 10.1007/s11224-025-02604-5.
13. Saifina A.F., Kartashov S.V., Fayzullin R.R. Anatomy and formation of Br $\cdots$ O=C halogen and nonclassical hydrogen bonds and  $\pi\cdots\pi$  stacking: insights from the conservative electronic force fields in the molecular crystal and the supermolecule of 1-(5-bromopyridin-2-yl)ethan-1-one // *Struct. Chem.* DOI: 10.1007/s11224-025-02711-3.
14. Kartashov S.V., Fayzullin R.R. Evaluating and interpreting the exchange correlation contributions to the total static and interelectron interaction force densities, with a force-field perspective on the exchange charge density // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2025. Vol. 27, Is. 16. P. 8521-8539.
15. Kartashov S.V., Fayzullin R.R. Functional roles of the electronic force fields in supramolecules and molecular crystals. Estimating the exchange-force component contributions from the inner-crystal electron density // *Struct. Chem.* DOI: 10.1007/s11224-025-02549-9.

# ОЦЕНКА ГАЗОФАЗНОЙ КИСЛОТНОСТИ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДОВ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Федоров М.С., Филиппов А.А.

Ивановский государственный университет

Данные о кислотности химических соединений имеют важное значение в различных областях науки и техники. Так для различных производственных отраслей они необходимы для оптимизации процессов, обеспечения стабильности продукции, повышения эффективности процессов и т.д. Кислотность соединений влияет на растворимость, реакционную способность, контроль рН, безопасность в практических применениях и другие аспекты промышленных процессов и продуктов.

Теоретические и экспериментальные исследования кислотности соединений в газовой фазе имеют фундаментальное значение для поиска и установления влияния особенностей геометрической и электронной структуры на кислотные свойства соединений, исключая внешние факторы, такие как окружение в кристаллической/жидкокристаллической фазе и растворитель [1]. Кроме того, они позволяют предсказать поведение соединений в конденсированных фазах. Полученные данные используются для поиска соединений с заданными свойствами (например, протонной проводимостью) и создания материалов для практического применения. Например, значительное внимание исследователей привлекают соединения с повышенными кислотными свойствами [2]. Среди них особое место занимают замещенные аренсульфоновые кислоты, которые нашли применение в гомогенном катализе, электрохимических технологиях и в качестве компонентов ионных жидкостей.

Так называемая газофазная кислотность характеризует склонность молекулы терять протон в газовой фазе, что отличается от кислотности в растворе из-за отсутствия эффектов сольватации. С помощью квантово-химических методов эти свойства вычисляют путем расчета энергий депротонирования реакции  $AH \rightarrow A^- + H^+$  [3]:

$$\begin{aligned}\Delta_r E &= E_{(AH^-)} - E_{(AH_2)} \\ \Delta_r H^0_{298} &= H^0_{AH^-,298} - H^0_{AH_2,298} + 1.48, \text{ ккал/моль}; \\ \Delta_r G^0_{298} &= G^0_{AH^-,298} - G^0_{AH_2,298} - 6.27, \text{ ккал/моль}.\end{aligned}$$

В докладе обсуждаются методики оценки данных величин с помощью методов квантовой химии. Кроме этого, на примерах соединений, для которых газофазная кислотность определена экспериментально, анализируется точность различных квантово-химических методов в предсказании данной характеристики, а также тенденций ее изменения в рядах различных соединений.

На примере ряда ароматических сульфоновых кислот показано влияние различных функциональных групп и их положения в ароматическом цикле на энергии газофазного депротонирования. В докладе также обсуждается *орто*-эффект и влияние внутримолекулярных водородных связей на газофазную кислотность, раскрывается взаимосвязь между энергетическими характеристиками процесса газофазного депротонирования и способностью формирования межмолекулярных водородных связей за счет взаимодействия сульфокислотных и пиридиновых фрагментов.

1. Dávalos-Prado Ju. Z., González J., Oliva-Enrich J.M., Urrunaga E.J., Lago A.F. // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2021. V. 32 (8). P. 2162–2167.

2. Valadbeigi Y., Vianello R. // J. Phys. Org. Chem. 2019. V. 32. P. e3995.

3. Ivanov S.N., Giricheva N.I., Nurkevich T.V., Fedorov M.S. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2014. V. 88. P. 667–672.

# ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ РАЗЛОЖЕНИЯ АЛКИЛАММОНИЕВЫХ ПРОТОННЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ ДЕСКРИПТОРОВ И МЕТОДОВ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ

Федоров К.А.<sup>1,2</sup>, Федорова И.В.<sup>2</sup>, Сафонова Л.П.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина

<sup>2</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН

Прогнозирование свойств ионных жидкостей (ИЖ) с помощью моделей «структура-свойство» (QSPR) и методов машинного обучения стало востребованным и эффективным подходом на ранних этапах их разработки, позволяя значительно сократить временные и материальные затраты на синтез новых соединений и экспериментальное определение их свойств [1-3]. Однако большинство QSPR-моделей основаны либо на однородных наборах данных по свойствам апротонных ИЖ, либо на гетерогенных выборках, объединяющих разнородные подклассы ИЖ. Такие модели часто дают неточные результаты при прогнозировании свойств протонных ионных жидкостей (ПИЖ). В отличие от апротонных аналогов, ПИЖ характеризуются наличием подвижного протона и формированием сильных водородных связей между катионом и анионом [4], что, в свою очередь, определяет специфику их структуры и оказывает существенное влияние на физико-химические свойства. Вследствие этого простые структурные дескрипторы, основанные на характеристиках отдельных ионов (например, молекулярная масса, число атомов или типов химических связей), не способны адекватно описать сложное поведение ПИЖ.

Для надежного предсказания свойств ПИЖ необходимы модели, построенные на дескрипторах, явно учитывающих их специфические межионные взаимодействия. Особенно ценными являются квантово-химические дескрипторы [5], так как они описывают молекулярную геометрию, распределение электронной плотности, заряды атомов, энергию орбиталей и характер межчастичных взаимодействий. Анализ литературы [6-9] показал, что включение квантово-химических дескрипторов в QSPR-модели существенно повышает их прогностическую способность. Несмотря на то, что квантово-химические расчеты в газовой фазе предпочтительны с точки зрения вычислительных затрат, учет эффектов сольватации критически важен при изучении ПИЖ. Недоучет влияния среды в квантово-химических расчетах может приводить к ошибкам и некорректным выводам о строении изучаемых соединений [10, 11].

В связи с этим целью настоящей работы стала разработка и исследование эффективности QSPR-моделей на основе различных сочетаний алгоритмов машинного обучения и квантово-химических дескрипторов для прогнозирования температуры разложения алкиламмониевых ПИЖ. В данном исследовании использованы экспериментальные данные по температуре разложения ( $T_{\text{РАЗЛ}}$ ) 124 алкиламмониевых ПИЖ. Для описания структуры соединений рассчитаны 24 квантово-химических дескриптора, которые характеризуют свойства отдельных молекул кислоты и амина (прекурсоры ПИЖ), индивидуальных ионов и образуемых ими ионных пар. Все квантово-химические расчеты выполнены методом B3LYP-GD3/6-31++G(d,p) с учетом неявной модели сольватации CPCM ( $\epsilon = 24.85$ ) с помощью программного пакета Gaussian 16.

Для выявления наиболее значимых квантово-химических дескрипторов проведен анализ линейных взаимосвязей между признаками и температурой разложения. Значения коэффициентов корреляции Пирсона (R) для данных зависимостей представлены на рис. 1. Наиболее сильные корреляции с  $T_{\text{РАЗЛ}}$  установлены для энергии Гиббса депротонирования кислоты ( $\Delta G_{\text{депрот}}^{\text{кислота}}$ , R = -0.690), энергии Гиббса образования ионных пар из молекул кислоты и амина ( $\Delta G_{\text{обр(мол)}}^{\text{ИП}}$ , R = -0.645) и энергии взаимодействия между ионами в ионной паре ( $\Delta E_{\text{взаим}}^{\text{ИП}}$ , R = 0.618).

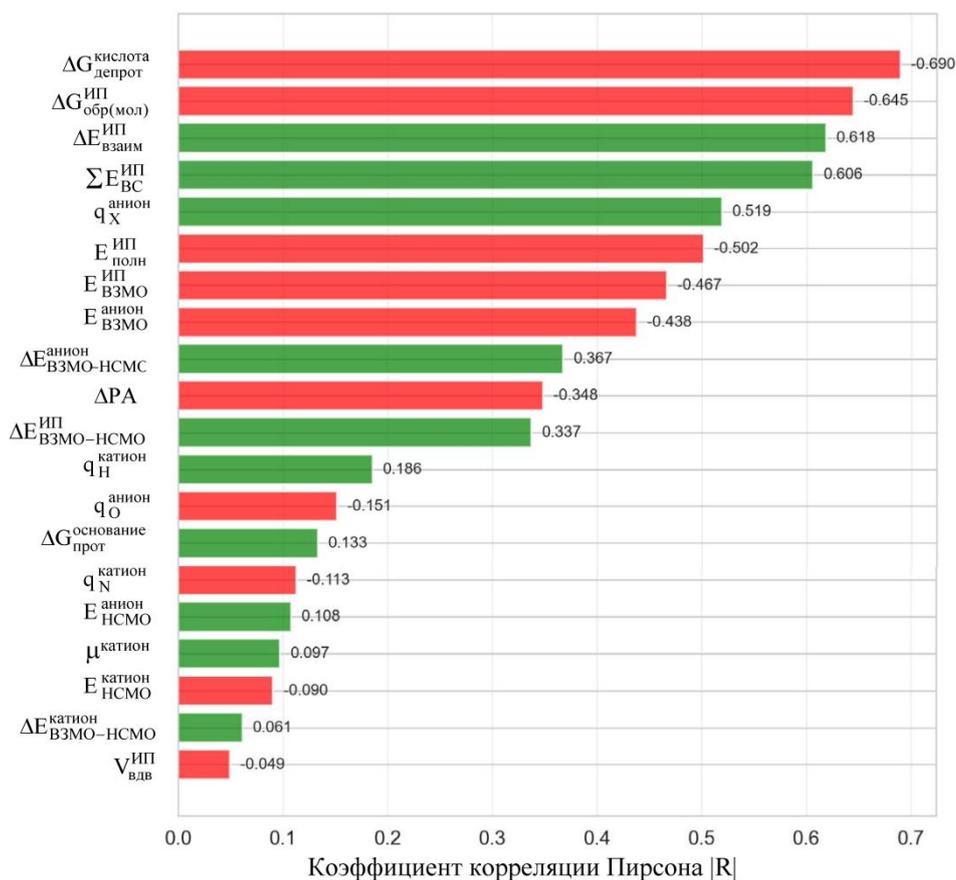


Рис. 1. Топ-20 квантово-химических дескрипторов, коррелирующих с температурой разложения ПИЖ (красный цвет – отрицательная корреляция, зеленый – положительная)

Программная реализация моделей выполнена на языке Python с использованием библиотек с открытым исходным кодом. Вычислительный эксперимент охватывал 20 алгоритмов машинного обучения, настройка гиперпараметров которых осуществлялась с помощью Grid Search CV и Randomized Search CV. Для повышения надежности моделей проведена строгая предобработка данных: удаление выбросов методом IQR, отбор информативных признаков ( $|R| \geq 0.1$ ) и устранение мультиколлинеарности (удаление одного из признаков в парах с  $|R| > 0.95$ ). В результате размерность пространства признаков снижена с 24 до 14 дескрипторов. Все переменные были стандартизированы (z-преобразование) для устранения влияния различий в масштабах. Оценка качества моделей выполнена с применением 5-кратной перекрестной проверки и независимого тестового набора (20%,  $n = 25$ ) на основе статистических показателей: коэффициент детерминации ( $R^2$ ), среднеквадратичная ошибка (RMSE) и средняя абсолютная ошибка (MAE).

Полученные результаты показали, что точность прогноза температуры разложения жидкости существенно зависит от выбора алгоритма машинного обучения. Сопоставление значений RMSE моделей на тестовой выборке показано на рис. 2. Наилучшие метрики на тестовых наборах имели модели на основе алгоритмов:

- Random Forest:  $R^2 = 0.805$ , RMSE = 32.83 °C, MAE = 25.72 °C;
- Cat Boost:  $R^2 = 0.768$ , RMSE = 35.83 °C, MAE = 29.09 °C;
- Extra Trees:  $R^2 = 0.748$ , RMSE = 37.32 °C, MAE = 28.60 °C.

Интерпретация моделей с помощью анализа важности признаков показала, что, несмотря на различия во вкладах второстепенных дескрипторов, параметр  $\Delta G_{\text{депрот}}^{\text{кислота}}$  сохраняет наибольшую значимость во всех трех моделях, что указывает на его доминирующее влияние на изучаемое свойство исследуемого подкласса ПИЖ. Ранжирование дескрипторов по важности представлено на рис. 3.

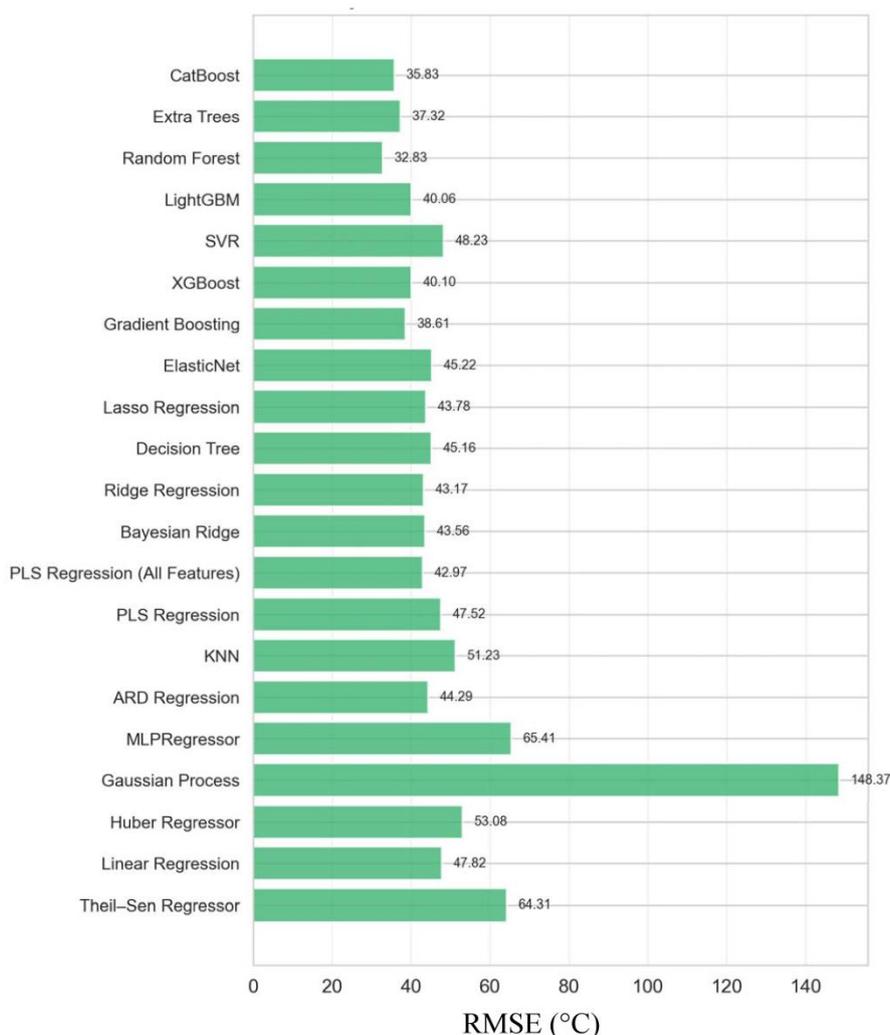


Рис. 2. Сравнение RMSE различных алгоритмов машинного обучения на тестовых данных

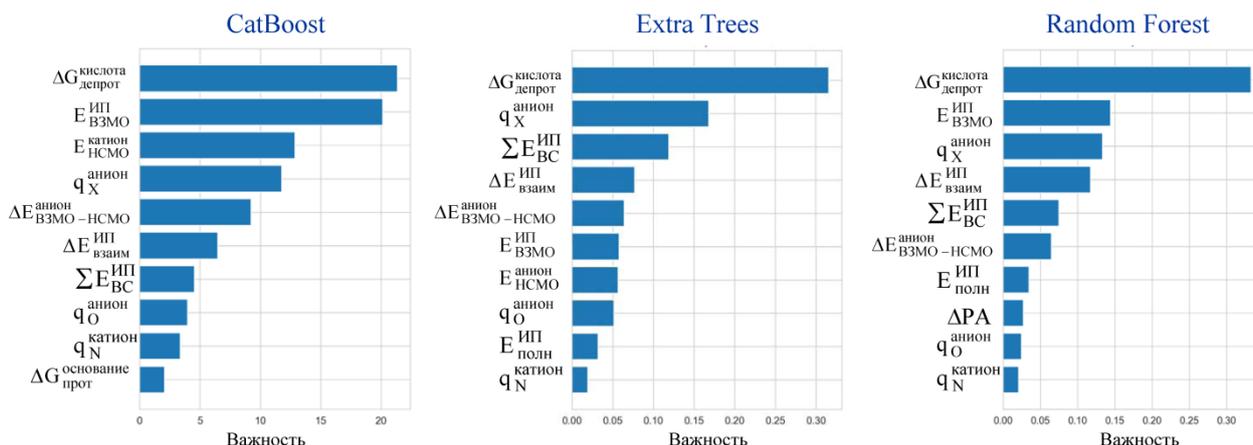


Рис. 3. Топ-10 наиболее значимых квантово-химических дескрипторов в QSPR-моделях для прогнозирования температуры разложения алкиламмониевых ПИЖ

Сопоставление экспериментальных и предсказанных значений  $T_{\text{РАЗЛ}}$  для тестовой выборки ПИЖ, полученных с помощью модели на основе алгоритма Random Forest, показано на рис. 4. Наблюдаемое соответствие между расчетными и экспериментальными данными свидетельствует о хорошей предсказательной способности разработанной модели.

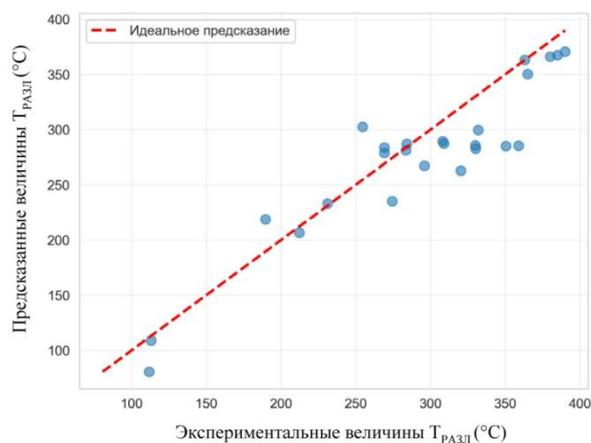


Рис. 4. Соотношение экспериментальных и прогнозируемых значений температуры разложения тестовой выборки (модель на основе алгоритма RandomForest и квантово-химических дескрипторов)

Представленные результаты позволяют использовать полученную модель для априорной оценки термической стабильности алкиламмониевых ПИЖ и целенаправленного отбора наиболее перспективных соединений для последующего синтеза.

1. Song Z., Chen J., Cheng J., Chen G., Qi Z. Computer-aided molecular design of ionic liquids as advanced process media: A review from fundamentals to applications // *Chem. Rev.* 2024. V. 124. P. 248.
2. Baskin I., Epshtein A., Ein-Eli Y. Benchmarking machine learning methods for modeling physical properties of ionic liquids // *J. Mol. Liq.* 2022. V. 351. P. 118616.
3. Sepehri B. A review on created QSPR models for predicting ionic liquids properties and their reliability from chemometric point of view // *J. Mol. Liq.* 2020. V. 297. P. 112013.
4. Alreshidi M.A., Yadav K.K., Gunasekaran S., Gacem A., Sambandam P., Subbiah G., Bhutto J.K., Palanivel S., Fallatah A.M., Abo El-Khair M.A., Almalawi J.F., Alam M.W., Perumal T., Annadurai S. A review on the evolution of ionic liquids: Sustainable synthesis, applications, and future prospects // *Mater. Today Sustain.* 2025. V. 31. P. 101160.
5. Wang L., Ding J., Pan L., Cao D.-S., Jiang H., Ding X. Quantum chemical descriptors in quantitative structure–activity relationship models and their applications // *Chemometr. Intell. Lab. Syst.* 2021. V. 217. P. 104384.
6. Mehrkesh A., Karunanithi A.T. Predicting melting point and viscosity of ionic liquids using new quantum chemistry descriptors // *Fluid Phase Equilibria.* 2016. V.427. P. 498.
7. Low K., Kobayashi R., Izgorodina E.I. The effect of descriptor choice in machine learning models for ionic liquid melting point prediction // *J. Chem. Phys.* 2020. V.153. P.104101.
8. López-Martin I., Burello E., Davey P.N., Seddon K.R., Rothenberg G. Anion and cation effects on imidazolium salt melting points: A descriptor modelling study // *ChemPhysChem.* 2007. V. 8. P.690.
9. Li S.-C., Wu H., Menon A., Spiekermann K.A., Li Y.-P., Green W. H. When do quantum mechanical descriptors help graph neural networks to predict chemical properties? // *J. Am. Chem. Soc.* 2024. V. 146. P. 23103.
10. Fedorova I.V., Safonova L.P. Influence of the dielectric constant on pair formation in sulfonic acid-ammonia and alkylaminesystems: ACPCM-based quantum chemical study // *J. Mol. Liq.* 2025. V. 437. P. 128288.
11. Low K., Tan S.Y.S., Izgorodina E.I. An abinitio study of the structure and energetic of hydrogen bonding in ionic liquids// *Front. Chem.* 2019. V. 7. P. 1.

## ПРЕДСКАЗАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК БОР-СОДЕРЖАЩИХ КЛАСТЕРОВ

Федяева М.А.<sup>1,2,3</sup>, Лепешкин С.В.<sup>1,2,3</sup>, Оганов А.Р.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт геохимии и аналитической химии РАН

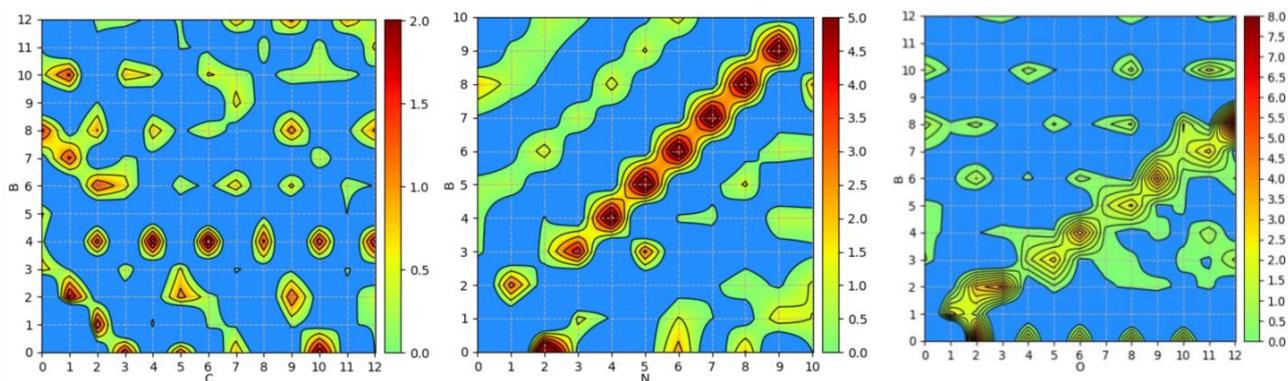
<sup>2</sup>Сколковский институт науки и технологий

<sup>3</sup>Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН

Наноразмерные объекты на основе бора (молекулы, нанокластеры, нанопроволоки, нанотрубки, тонкие пленки) в последние годы активно изучаются благодаря их уникальным физико-химическим свойствам. Они могут использоваться в различных приложениях, таких как электронные устройства, материалы для хранения водорода, наноточки, как компоненты композитных высокопрочных волокон, в медицине для транспортировки лекарственных препаратов и т. д. Одними из наиболее перспективных объектов являются нанокластеры.

Теоретические исследования бор-содержащих нанокластеров позволяют глубже понять их структурные характеристики и заложить основы для целенаправленного синтеза. Однако до настоящего времени большинство подобных исследований ограничивалось изучением частиц с небольшим числом атомов или соотношением  $B/X = 1$  ( $X = C, N, O$ ), что не позволяло сформировать полную картину структурного разнообразия.

В данной работе мы провели систематический анализ молекул вида  $B_nC_m$  ( $0 \leq n, m \leq 12$ ),  $B_nN_m$  ( $0 \leq n, m \leq 10$ ),  $B_nO_m$  ( $0 \leq n, m \leq 12$ ) с помощью эволюционного алгоритма USPEX [4] и методов теории функционала плотности (DFT). Результаты показали наличие широкого набора структурных мотивов, определяемых размерами молекул и соотношением атомов в них. При этом были выявлены так называемые «магические» молекулы, обладающие повышенной стабильностью (согласно энергетическим критериям и значению НОМО-ЛУМО-разности). Они могут служить потенциальными строительными блоками и промежуточными продуктами в процессах синтеза материалов на основе бора. Кроме того, некоторые молекулы, обогащенные азотом, могут выделять существенное количество энергии при распаде, что указывает на их возможное применение в качестве высокоэнергетических материалов (HEDMs).



Интерполированные тепловые карты, демонстрирующие устойчивость кластеров (слева направо)  $B_nC_m$ ,  $B_nN_m$ ,  $B_nO_m$ , рассчитанную по вторым разностям энергии ( $\Delta^2_{\min}$ ) в эВ как функцию  $n$  и  $m$ . Области неустойчивости отмечены синим цветом

Таким образом, проведённое исследование расширяет представления о структурном многообразии бор-содержащих кластеров и открывает пути для целенаправленной разработки перспективных материалов с заданными свойствами.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОЛИМОРФНОЙ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ПИКОЛИНАТА ХРОМА (III)

Филин П.Д.<sup>1</sup>, Жулидин П.А.<sup>1</sup>, Пластун И.Л.<sup>1</sup>, Яковлев Р.Ю.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина

<sup>2</sup>ООО «Научный центр РТА»

Пиколинатхрома (III) на протяжении десятилетий остается одним из наиболее востребованных координационных соединений в фармакологии. Хром в степени окисления +3 является эссенциальным микроэлементом, играющим ключевую роль в метаболизме углеводов и липидов. Его действие связывают с усилением инсулинового отклика через активацию хромодулина, что делает препараты на основе хрома критически важными для коррекции состояний при сахарном диабете II типа и метаболическом синдроме [1-2]. Среди множества лигандов пиколиновая кислота (пиридин-2-карбоновая кислота) выделяется способностью образовывать стабильные, нейтральные и липофильные хелатные комплексы, что значительно повышает биодоступность ионов  $\text{Cr}^3$  по сравнению с неорганическими солями [3].

С химической точки зрения пиколинат хрома представляет собой типичный октаэдрический комплекс, где каждый лиганд координируется через атом азота пиридинового кольца и один из атомов кислорода карбоксильной группы.

Полиморфизм имеет фундаментальное значение для фармацевтической индустрии. Различные полиморфные модификации могут обладать существенно различающимися физико-химическими свойствами: растворимостью и скоростью растворения, термодинамической стабильностью, гигроскопичностью, насыпной плотностью и способностью к таблетированию.

Процесс перекристаллизации из различных растворителей или при разных температурных режимах часто приводит к фазовым переходам, которые не всегда заметны при визуальном осмотре, но критически влияют на конечные свойства продукта.

Одним из наиболее чувствительных методов детекции полиморфных превращений является ИК-спектроскопия. Колебательные спектры отражают не только внутримолекулярные связи, но и межмолекулярные взаимодействия, такие как водородные связи  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ . Любое изменение в кристаллической упаковке неизбежно вызывает сдвиги характеристических частот, изменение интенсивности полос или их расщепление из-за изменения симметрии окружения.

Однако интерпретация экспериментальных ИК-спектров сложных координационных соединений часто затруднена из-за наложения полос и сложности колебательных мод. В связи с этим в современной структурной химии стандартом де-факто стало использование квантово-химических расчетов в рамках теории функционала плотности (DFT) [4-5]. Программные комплексы, такие как ORCA, позволяют моделировать электронную структуру и колебательные спектры. Сравнение теоретически рассчитанных частот с данными, полученными после полиморфной перекристаллизации, дает возможность точно соотнести конкретные спектральные изменения с трансформациями геометрии молекулы или изменениями в системе координации металл-лиганд.

Систематический поиск новых полиморфных модификаций пиколинатахрома (III) проводился на базе исследовательского центра ООО «Научный центр РТА». В основу примененного подхода лег паттерн управления конформационной лабильностью молекулы в растворе и последующей кинетической фиксации метастабильных состояний. Процесс включает следующие этапы: 1) Растворение исходного  $\text{Cr}(\text{pic})_3$  до получения истинного раствора. 2) Активация: Генерация высокоэнергетических конформеров путем внешнего воздействия на раствор (термический нагрев, лазерное или ультрафиолетовое излучение). 3) Криофиксация: Мгновенное охлаждение или заморозка системы, обеспечивающая «замораживание» метастабильных конформаций и препятствующая их релаксации в

основное состояние. 4) Изоляция фазы: Удаление растворителя методом лиофильной сушки в условиях вакуума.

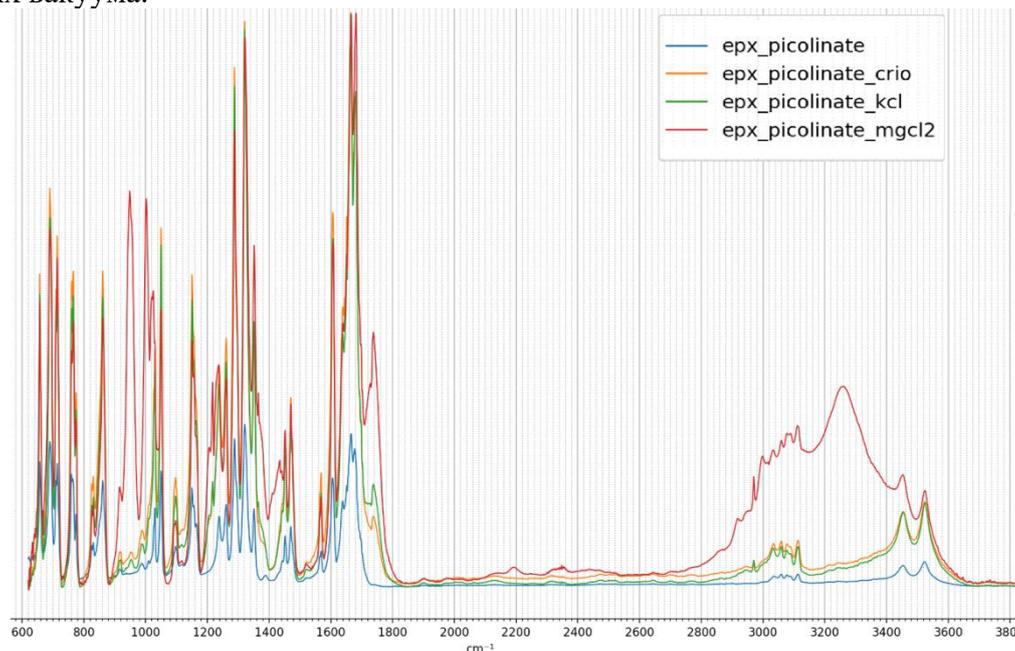


Рис. 1. Экспериментальные спектры пиколината хрома: синий – пиколинат хрома, оранжевый – пиколинат хрома после процедуры перекристаллизации (растворение происходило в воде), зеленый – пиколинат хрома после процедуры перекристаллизации (растворение происходило в водном растворе хлорида калия), красный – пиколинат хрома после процедуры перекристаллизации (растворение происходило в водном растворе хлорида калия)

Экспериментальные ИК спектры были получены в лаборатории ООО «Научный центр РТА». ИК спектры образцов регистрировали в таблетках с KBr на ИК спектрометре с Фурье-преобразованием IR200 Thermo Nicolet (Thermo Scientific, США) с разрешением  $2\text{ cm}^{-1}$ , при температуре  $20^\circ\text{C}$ . Представленные ИК-спектры (Рисунок 1) наглядно демонстрируют глубокие структурные изменения, происходящие в пиколинатах хрома (III) в результате применения методики ООО «РТА». Различия в положении, интенсивности и полуширине полос поглощения свидетельствуют о формировании различных полиморфных модификаций или сольватоморфов (гидратов). В исходном образце (синяя линия) область  $3300\text{ cm}^{-1}$  выражена слабо. Однако после перекристаллизации, особенно в присутствии солей (зеленая и красная линии), наблюдается значительный рост интенсивности и уширение полос. Это указывает на включение молекул воды в кристаллическую решетку (образование гидратов) или усиление системы межмолекулярных водородных связей. Наиболее мощный и широкий пик в спектре с  $\text{MgCl}_2$  (красный) свидетельствует о формировании сильно связанной гидратной оболочки вокруг комплекса, где ионы магния, обладая высокой плотностью заряда, дополнительно структурируют молекулы воды.

Для теоретического обоснования наблюдаемых экспериментальных закономерностей и детальной интерпретации спектральных сдвигов было проведено квантово-химическое моделирование ключевых структурных ассоциатов. В рамках теории функционала плотности (DFT) выполнена полная оптимизация геометрии пиколината хрома в гидратированном состоянии (Рисунок 2 (a)), а также расчет параметров локального окружения молекул воды в присутствии катионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  (Рисунок 2 (b, c)). Последующее вычисление ИК-спектров для оптимизированных структур позволило соотнести экспериментальные данные с изменениями в системе водородных связей и характере координации лигандов.

Для оптимизации геометрии и расчета ИК спектров использовался современный гибридный функционал с разделением по дальности wB97X-D3BJ [5], обеспечивающий

высокую точность описания, как ковалентных связей, так и дисперсионных взаимодействий. В качестве базисного набора был выбран расширенный трипл-зета базис def2-TZVPD, включающий диффузные функции. Для повышения вычислительной эффективности при сохранении точности применялся алгоритм RIJCOSX (Resolution of Identity for Coulomb and Chain of Sphere Exchange) с использованием вспомогательного базиса def2/J. Учет дисперсионных поправок проводился с использованием последней версии модели D4, которая учитывает зависимость энергии дисперсии от зарядового состояния атомов. Эффекты растворителя (воды) дополнительно моделировались в рамках подхода неявной сольватации CPCM (Water). Визуализация оптимизированных геометрических структур, а также анализ векторов нормальных колебательных мод осуществлялись с использованием молекулярного редактора и визуализатора Avogadro. Для постобработки массивов данных, включая нормировку и построение сравнительных графиков экспериментальных и теоретически рассчитанных ИК-спектров, применялось специализированное программное обеспечение авторской разработки.

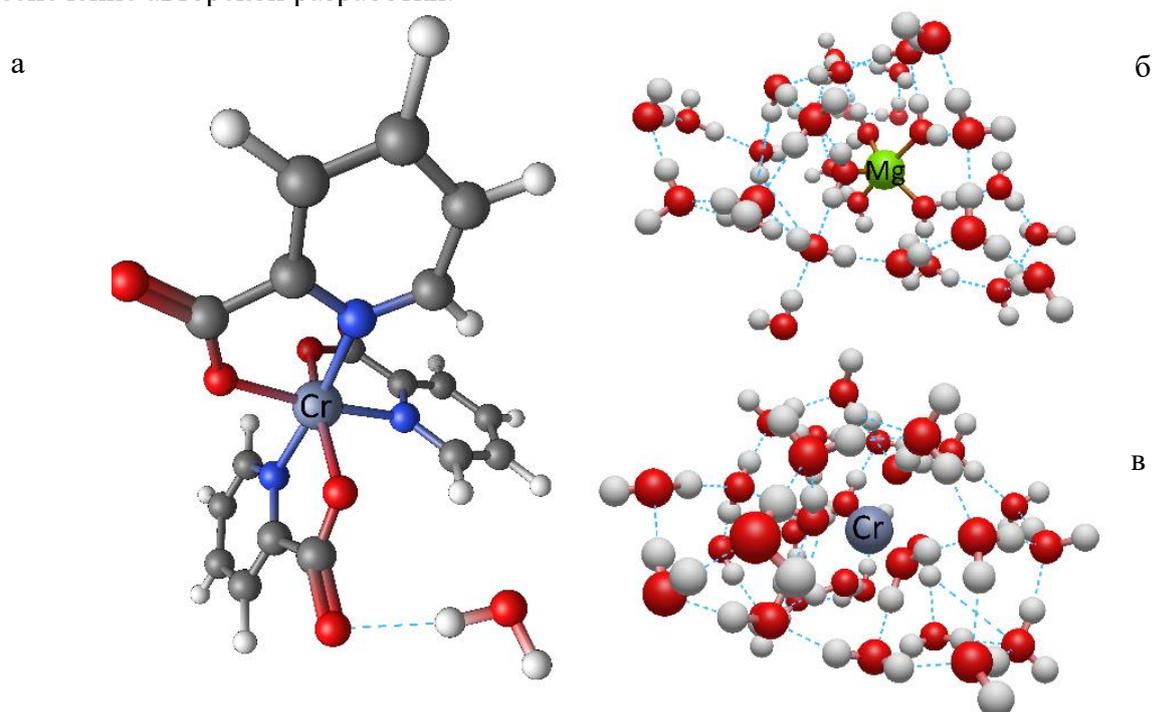


Рис. 2. Оптимизированные структуры  $\text{Cr}(\text{pic})\text{Mg} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (а),  $\text{Mg} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$  (б) и  $\text{Cr} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$  (в)

Анализ сопоставления экспериментальных и теоретических данных, представленных на Рисунке 3, позволяет сделать вывод о доминирующем влиянии гидратированных катионов на формирование спектрального профиля образца, подвергнутого воздействию хлорида магния. Особое внимание заслуживает высокочастотная область  $3000\text{--}3600\text{cm}^{-1}$ , отвечающая за водородные  $\text{O-H} \cdots \text{O}$  связи. Сравнение экспериментальной кривой (красная линия) с расчетной моделью магния в окружении 32 молекул воды (оранжевая линия) выявляет высокую степень корреляции: характерный широкий огибающий контур и специфические пики в области  $3300\text{cm}^{-1}$  практически полностью воспроизводятся в теоретическом спектре кластера  $\text{Mg}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_{32}$ .

Это дает основание полагать, что в процессе полиморфной перекристаллизации по методике ООО «РТА» в присутствии  $\text{MgCl}_2$  происходит образование устойчивых гидратированных фаз или включение структурированных гидратов магния в кристаллическую решетку пиколината хрома. В то время как модель изолированного ассоциата пиколината с двумя молекулами воды (зеленая линия) удовлетворительно описывает скелетные колебания лигандов, она не объясняет аномально высокую интенсивность в области  $3300\text{cm}^{-1}$ .

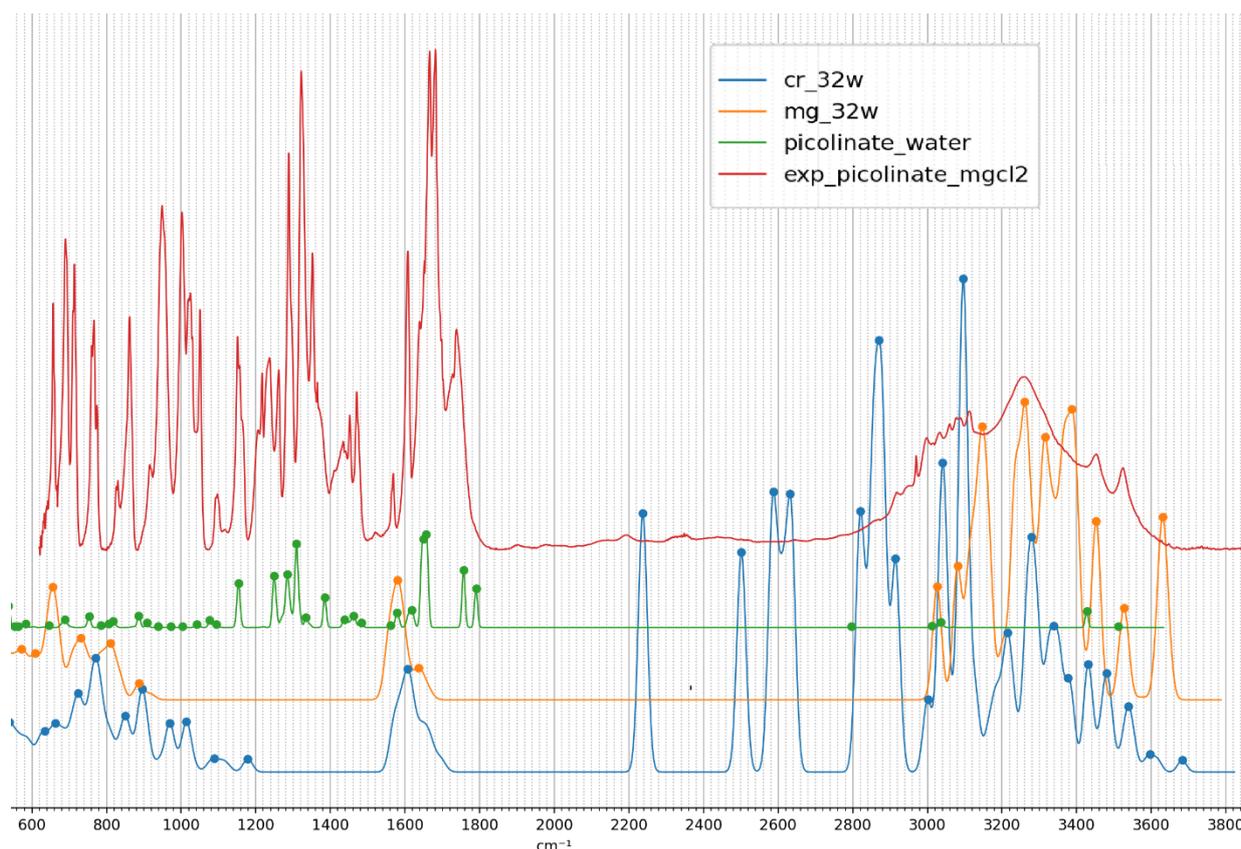


Рис. 3. Рассчитанные спектры: Зеленый – спектр ассоциата пиколината хрома с двумя молекулами воды; оранжевый – спектр магния в окружении 32 молекул воды. Красный – экспериментальный спектр пиколината хрома после процедуры перекристаллизации (растворение происходило в водном растворе хлорида магния)

Таким образом, расчеты подтверждают, что наблюдаемый спектральный отклик обусловлен возникновением развитой сети водородных связей, стабилизированных сильно гидратированным ионом магния, что указывает на формирование сложного многокомпонентного гидрата в качестве новой полиморфной модификации.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (РНФ) № 25-22-00258, <https://rscf.ru/project/25-22-00258/>*

1. Broadhurst C.L., Domenico P. Clinical studies on chromium picolinate supplementation in diabetes mellitus--a review. // *Diabetes Technol Ther.* 2006, 8(6) p. 677-87.
2. Lewicki S., Zdanowski R., Krzyżowska M., et al. The role of Chromium III in the organism and its possible use in diabetes and obesity treatment. // *Ann Agric Environ Med.* 2014; 21 (2) p. 331–335.
3. Chowdhury S., Pandit K., Roychowdury P., Bhattacharya B. Role of chromium in human metabolism, with special reference to type 2 diabetes. // *J. Assoc. Physicians. India.* 2003, 51:701-5.
4. Кон В. Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности // *Успехи физических наук.* 2002. Т.172, № 3. С. 336–348;
5. Попл Дж. А. Квантово-химические модели // *Успехи физических наук.* 2002. Т. 172, № 3. С. 349–356.
6. Najibi A., Goerigk L. The Nonlocal Kernel in van der Waals Density Functionals as an Additive Correction: An Extensive Analysis with Special Emphasis on the B97M-V and  $\omega$ B97M-V Approaches. // *J. Chem. Theory Comput.* 2018, 14(11) p. 5725-5738.

# КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ФРАГМЕНТОВ КРИСТАЛЛОВ БРОМИДОВ И ИОДИДОВ ИТТЕРБИЯ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА «ПОДСТРАИВАЕМОГО-ПОД-СОЕДИНЕНИЕ» ПОТЕНЦИАЛА ВНЕДРЕНИЯ

Хадеева П.А.<sup>1</sup>, Шахова В.М.<sup>1</sup>, Ломачук Ю.В.<sup>1</sup>, Титов А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова  
НИЦ «Курчатовский институт»,

Теоретическое моделирование электронной структуры соединений с тяжелыми d- и f-элементами является одной из наиболее сложных разделов современной вычислительной квантовой физики и квантовой химии. Основные сложности возникают из-за необходимости одновременного учета релятивистских и корреляционных эффектов с очень высокой точностью, поскольку электронная структура таких материалов имеет ярко выраженный мультikonфигурационный характер и высокую плотность низколежащих состояний.

Для многих практических приложений достаточно смоделировать электронную структуру некоторого относительно небольшого фрагмента кристалла, рассматривая остальную часть системы как «замороженное окружение», поэтому в данной работе расчет периодической структуры сводится к рассмотрению кристаллического фрагмента с «подстраиваемым-под-соединение» потенциалом внедрения (compound-tunable embedding potential, СТЕР [1–3]). В рамках данного подхода моделирование фрагмента кристалла может быть выполнено с использованием методов теории волновой функции, например, методами связанных кластеров (СС, coupled clusters). Из-за теоретических и технических сложностей расчетов такого типа для соединений d- и f-элементов важно иметь некоторый универсальный инструмент для проверки качества воспроизведения электронной плотности вблизи тяжелого атома. В случае рассмотрения кристаллических соединений для этой цели удобно выбрать химический сдвиг (ХС) линий рентгеновского эмиссионного спектра (РЭС). Прямые методы вычисления ХС линий РЭС практически не применимы для исследования соединений с тяжелыми элементами, поэтому в отделе квантовой физики и химии НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ был разработан новый двухшаговый метод расчета ХС линий РЭС [4].

С помощью данного подхода проведено исследование кристаллов дибромидов и диiodидов иттербия. Проведен анализ структурных параметров кристаллов  $\text{YbBr}_2$  и  $\text{YbI}_2$  в рамках расчетов с периодическими граничными условиями методом теории функционала плотности РВЕ0. Для выбранных систем построены фрагменты кристаллов с подстраиваемым-под-соединение потенциалом внедрения и вычислены ХС линий РЭС атома иттербия для проверки качества воспроизведения электронной плотности вблизи тяжелого атома.

*Работа выполнена при поддержке РФФ, грант № 24-73-00076.*

- 1 Shakhova V.M., Maltsev D.A., Lomachuk Y.V., Mosyagin N.S., Skripnikov L.V., Titov A.V. Compound-tunable embedding potential method: analysis of pseudopotentials for Yb in  $\text{YbF}_2$ ,  $\text{YbF}_3$ ,  $\text{YbCl}_2$  and  $\text{YbCl}_3$  crystals // Phys. Chem. Chem. Phys. 2022. V. 24. PP. 19333–19345.
2. Khadeeva P.A., Shakhova V.M., Lomachuk Y.V., Mosyagin N.S., Titov A.V. Ab initio coupled cluster study of chemical shifts of X-ray emission lines in solids: pilot applications to ytterbium halides // Mol. Phys. 2025. p. e2483881.
3. Maltsev D.A., Lomachuk Y.V., Shakhova V.M., Mosyagin N.S., Skripnikov L.V., Titov A.V. Compound-tunable embedding potential method and its application to calcium niobate crystal  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$  with point defects containing tantalum and uranium // Phys. Rev. B. 2021. V. 103. p. 205105.
4. Lomachuk Y.V., Titov A.V. Method for evaluating chemical shifts of x-ray emission lines in molecules and solids // PRA. 2013. V. 88, 6. p. 062511.

# ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ ВИНТОВЫХ ГРУПП СИММЕТРИИ В КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОМ МОДЕЛИРОВАНИИ УЛЬТРАТОНКИХ НАНОСТЕРЕЖНЕЙ СЕРЫ

Черезова П.Ю., Порсев В.В., Эварестов Р.А.

Санкт-Петербургский государственный университет

Сера демонстрирует значительное полиморфное разнообразие, образуя различные кристаллические модификации. Одной из таких уникальных структур является фаза винтовой серы ( $P3_121$ ), представляющая собой ансамбль винтовых цепочек, вытянутых вдоль одного направления и стабилизированных дисперсионными взаимодействиями.

Наностержни серы можно представить как квазиодномерные (1D) объекты, соответствующие фрагменту объемного кристалла, ограниченного кристаллографическими плоскостями и состоящие из конечного числа винтовых цепей. Уникальные свойства наностержней серы определяются внутренним строением ее наночепей, их количеством и ориентацией их граней.

Экспериментальное изучение наноструктур серы затруднено их нестабильностью в свободном состоянии. Однако стабилизация достигается за счет подходящей среды, например, при включении в пористые матрицы [1], [2] или углеродные нанотрубки [3], [4]. Такая стабилизация не только сохраняет структуру, но и расширяет функциональные возможности получаемых гибридных систем.

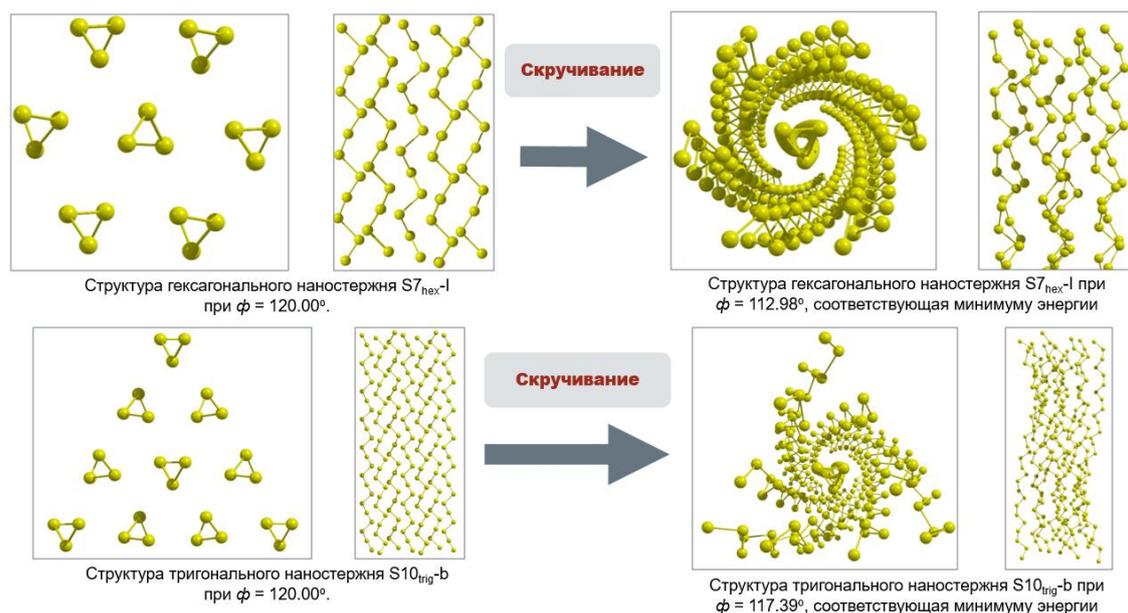
Особый интерес представляет использование наночепей и наностержней серы, инкапсулированных в углеродные нанотрубки (УНТ), в качестве перспективных нанопроводников, обладающих уникальными электронными характеристиками. Подобные гибридные системы были успешно синтезированы методом парофазного осаждения [3]. Инкапсулированные цепочки серы продемонстрировали высокую термическую стабильность (до 800 К) и металлическую проводимость при атмосферном давлении. Это резко контрастирует со свойствами объемной серы, требующей для перехода в металлическое состояние приложения сверхвысоких давлений ( $>90$  ГПа). Проводимость системы «сера–УНТ» была подтверждена *ab initio* расчетами [4]. Также была подтверждена энергетическая выгодность инкапсуляции наночепей серы в УНТ; стабильность полученного нанопроводника обусловлена ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями и кулоновскими силами.

Перспективным направлением развития таких систем является инкапсуляция в углеродные нанотрубки не одиночных цепей, а наностержней серы, состоящих из нескольких параллельных цепочек. Такая конфигурация может существенно влиять на термическую стабильность и электронные свойства композита, а также служить моделью для нанотрубок большего диаметра. Для полного понимания поведения этих систем требуется отдельное исследование структурных особенностей наностержней серы.

Исследования родственных халькогенов, теллура и селена, выявили спонтанное скручивание ультратонких наностержней [5], [6]. Учитывая структурное сходство, можно ожидать проявления аналогичных деформационных эффектов и в случае наностержней серы, ведь подобное поведение было зафиксировано и для ее наночепей: расчеты методом функционала плотности (DFT) [7] предсказали самопроизвольное скручивание наночепей серы, приводящее к изменению порядка винтовой оси симметрии. Данное явление представляет собой внутреннее свойство наночепи, не вызванное внешними воздействиями. Теоретической основой для понимания этого поведения служит теория винтовых групп симметрии, согласно которой однопериодические кристаллические системы могут обладать винтовой осью с произвольным вещественным значением порядка винтовой оси [8].

Таким образом, данная работа представляет собой комплексное квантово-химическое исследование структуры ультратонких тригональных и гексагональных наностержней серы разных типов с применением теории винтовых групп. Оно позволяет установить

особенности их винтовой симметрии, отличающиеся от кристаллографических параметров объемных фаз (рис.). Квантово-химические расчеты наностержней серы были проведены методом DFT (используемый функционал HSE06 с дисперсионной поправкой (метод DFT-D3 Grimme с функцией нулевого затухания) с базисом CRENBL по программе «CRYSTAL17» [9].



Изменение структуры наностержней серы при скручивании на угол поворота  $\phi$  при совершении операции винтовой трансляции

*Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (РНФ), проект № 24-23-00207.*

1. Poborchii V.V. Polarized Raman and optical absorption spectra of the mordenite single crystals containing sulfur, selenium, or tellurium in the one-dimensional nanochannels // Chem. Phys. Lett. 1996. Vol. 251, № 3–4. P. 230–234.
2. Yeon J.S., Yun S., Park J.M., Park H.S. Surface-Modified Sulfur Nanorods Immobilized on Radially Assembled Open-Porous Graphene Microspheres for Lithium–Sulfur Batteries // ACS Nano. 2019. Vol. 13, № 5. P. 5163–5171.
3. Fujimori T. et al. Conducting linear chains of sulphur inside carbon nanotubes // Nat. Commun. 2013. Vol. 4, № 1. P. 2162.
4. Li Y., Bai H., Li L., Huang Y. Stabilities and electronic properties of nanowires made of single atomic sulfur chains encapsulated in zigzag carbon nanotubes // Nanotechnology. 2018. Vol. 29, № 41. P. 415703.
5. Porsev V.V., Bandura A.V., Evarestov R.A. Line group approach for quantum chemical study of intrinsic helical twist of ultrathin tellurium nanorods // CrystEngComm. 2024. Vol. 26, № 25. P. 3410–3423.
6. Porsev V.V., Bandura A.V., Kuruch D.D., Evarestov R.A. Ultrathin selenium nanorods from helical phases: a quantum chemical study using line group theory // Acta Crystallogr. Sect. Found. Adv. 2025. Vol. 81, № Pt 6. P. 460–472.
7. Evarestov R., Porsev V., Kuruch D., Cherezova P. Torsion and Axial Deformations of Chalcogen Helical Chains (S, Se, Te): First Principles Calculations Using Line Symmetry Groups // Nanomaterials. 2025. Vol. 15. P. 505.
8. Damnjanović M., Milošević I. Line Groups in Physics // Lecture Notes in Physics. 2010. Vol. 801.
9. Dovesi R. et al. Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL // WIREs Comput. Mol. Sci. 2018. Vol. 8, № 4. P. e1360.

# КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНА: ОТ ИНТЕРПРЕТАЦИИ СПЕКТРОВ К ДИЗАЙНУ НОВЫХ ЛИГАНДОВ

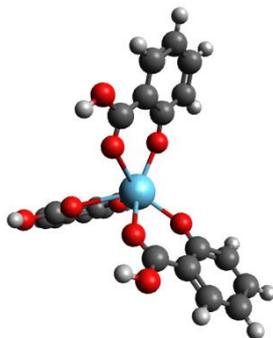
Шубина А.А., Орлова Т.Н.

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова

Комплексы La (III) демонстрируют ряд свойств, делающих их перспективными для применения в качестве биологически активных соединений, термоиндикаторов и катализаторов [1], но их целенаправленный синтез часто затруднён из-за сложности предсказания устойчивости и конечной структуры комплекса. Экспериментальный подбор лигандов ресурсозатратен и не всегда даёт положительные результаты.

Целью данной работы является получение согласованного набора экспериментальных и теоретических данных о термодинамической устойчивости ряда синтезированных комплексов La (III) с органическими лигандами, синтезированными нами в предыдущих работах: 8-гидроксихинолином (**a**), 5,7-дихлоро-8-гидроксихинолином (**b**), 5,7-дибром-8-гидроксихинолином (**c**), 5,7-динитро-8-гидроксихинолином (**d**), мочевиной (**e**), никотиновой (**f**), салициловой (**g**) и щавелевой кислотой (**h**).

Для корректного описания электронной структуры лантана использован метод DFTB3LYP в сочетании с эффективным псевдопотенциалом (ECP) и базисным набором def2-TZVP(-f)/def2-SVP, где для атома La применён базис с эффективным псевдопотенциалом, а для атомов лигандов (C, H, N, O, Cl, Br) – расщеплённый валентный базис с добавлением поляризационных функций (d, p). Учёт конденсированной фазы выполнен в рамках континуальной модели сольватации SMD (вода), а для ключевых комплексов дополнительно проведено моделирование с явным включением нескольких молекул растворителя в первое координационное окружение. На рисунке приведён пример пропеллерообразной структуры комплекса La (III) с салициловой кислотой.



Оптимизированная модель комплекса La (III) с салициловой кислотой

Таким образом, на основании расчётных данных получен ряд лигандов, обладающий наибольшим значением константы устойчивости ( $\beta$ ): **a>c>b>d>h>g>f>e**. Предложены дескрипторы, по которым можно оценить перспективность лиганда для комплексообразования с La (III) – заряд на донорном атоме и изменение длины связи «лантан-лиганд». На основе предикторов предсказана высокая устойчивость для комплекса La (III) с 5,7-дитрифторметил-8-гидроксихинолином по сравнению с изученными аналогами (с предположением сохранения структуры, присущей комплексам **a-d**), что предоставляет конкретную цель для следующего этапа синтеза.

1. Yang Y. et al. Insights into molecular lanthanide complexes: construction, properties and bioimaging and biosensing applications // *Advanced Functional Materials*. 2025. Т. 35. №. 2. С. 2412970.

# ИОНИЗАЦИЯ 6,6-ДИМЕТИЛФУЛЬВЕНА: ИССЛЕДОВАНИЕ ВИБРОННОЙ И САТЕЛЛИТНОЙ СТРУКТУРЫ СПЕКТРА

Якимова Э.К., Трофимов А.Б.

Иркутский государственный университет

Молекула 6,6-диметилфульвена относится к классу фульвенов, обладающих уникальной электронной системой и не являющихся в классическом смысле ароматическими. Важной особенностью здесь является перенос заряда к циклопентадиенилу и наличие перекрестно-сопряжённой структуры. Несмотря на аномально малый дипольный момент, фульвены обладают высокой поляризуемостью, приводящей при действии нуклеофильного реагента к накоплению отрицательного заряда на циклопентадиенильном кольце и положительного – на экзоциклическом углероде.

Интерес к фульвенам обусловлен их высокой реакционной способностью, а также возможностью использования в качестве промежуточных продуктов при синтезе более сложных полициклических соединений. Недостаточная стабильность незамещённого фульвена приводит к тому, что проведение синтеза и спектроскопических исследований в одной лаборатории на практике затруднительно. Наиболее близкой по строению стабильной молекулой является 6,6-диметилфульвен, который становится предпочтительным для экспериментальных исследований.

Недавно на синхротронном центре Elettra был получен фотоэлектронный спектр 6,6-диметилфульвена высокого разрешения, имеющий ряд особенностей [1]. Наиболее примечательной областью спектра является расположенное около 10.5 эВ плечо полосы ионизации, происхождение которого экспериментаторам выяснить не удалось. Более того, интерпретация всего спектра вызывает вопросы, поскольку проведённые экспериментаторами расчёты не предсказывают появление сателлитов.

С целью установления достоверной физической картины проведено исследование внешневалентной ионизации 6,6-диметилфульвена с использованием метода алгебраического диаграммного построения третьего порядка (IP-ADC(3)) [2]. Кроме того, выполнен анализ вибронной структуры низколежащей области спектра с привлечением модели линейного вибронного связывания [3] и разработанного в Гейдельберге многоконфигурационного зависящего от времени метода Хартри (MCTDH) [4] для решения уравнений неадиабатической ядерной динамики. Получен ряд принципиально новых результатов, касающихся электронной структуры фульвена и его низколежащих катионных состояний.

*Исследование проведено при финансовой поддержке гранта Иркутского государственного университета для молодых учёных № 091-25-316 «Ионизация 6,6-диметилфульвена: исследование вибронной и сателлитной структуры спектра»*

1. Palmer M.H. et al. The ionized states of 6,6-dimethylfulvene; the vibrational energy levels studied by photoionization, configuration interaction and density functional calculations // Chem. Phys. Lett. 2022. Vol. 796. P. 139558.
2. Schirmer J., Trofimov A.B., Stelter G. A non-Dyson third-order approximation scheme for the electron propagator // J. Chem. Phys. 1998. Vol. 109, № 12. P. 4734–4744.
3. Köppel H., Domcke W., Cederbaum L.S. Multimode Molecular Dynamics Beyond the Born-Oppenheimer Approximation. // 1984. Vol. LVII. P. 59–246.
4. Meyer H.-D., Manthe U., Cederbaum L.S. The multi-configurational time-dependent Hartree approach // Chem. Phys. Lett. 1990. Vol. 165, № 1. P. 73–78.

# КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ХАРАКТЕРИСТИК ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В ПОТЕНЦИАЛЬНО МЕЗОГЕННЫХ КОМПЛЕКСАХ НА ОСНОВЕ 5-ЗАМЕЩЁННЫХ ИЗОФТАЛЕВЫХ КИСЛОТ И 4-[(4'-ОКТИЛОКСИФЕНИЛ)ДИАЗЕНИЛ]ПИРИДИНА

Янова А.Е., Федоров М.С.

Ивановский государственный университет

Формирование супрамолекулярных комплексов за счет водородных связей является эффективным способом создания новых жидкокристаллических систем, свойства которых могут значительно отличаться от свойств исходных компонентов, которые могут быть как мезогенными, так и немезогенными [1–2]. При этом включение в состав фотоактивных компонентов приводит к индуцированию фотопереключаемых мезофаз [3]. Исследование влияния водородных связей на различные характеристики комплексов может позволить выявить корреляции и взаимосвязи, с помощью которых можно будет достаточно точно прогнозировать требуемые свойства и характеристики новых супрамолекулярных систем.

В данной работе выполнено квантово-химическое исследование (B3LYP/сс-pVTZ, B97D/6-311++G\*\*,Gaussian) геометрического и электронного строения Н-комплексов на основе 5-замещённых изофталевых кислот Х-ИФК (X= –CH<sub>3</sub>, –OCH<sub>3</sub>, –OH, –COOH) с 4-[(4'-октилоксифенил)дiazенил]пиридином (рис. 1). Ожидается, что в исследуемых системах различного состава могут индуцироваться мезофазы, характеристики которых будут зависеть от прочности формируемых водородных связей. Было выполнено моделирование четырех Н-комплексов состава 1:1, четырех Н-комплексов состава 2:1, а также двух Н-комплексов состава 3:1, при этом для них выполнены полная геометрическая оптимизация и расчёт частот колебаний. Для построения комплексов использовались наиболее энергетически выгодные структуры, полученные по результатам предварительного конформационного анализа.

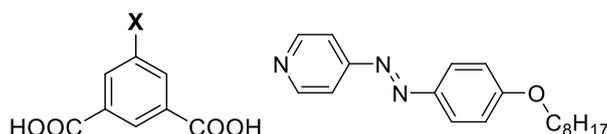


Рис. 1. Структурные формулы исследуемых соединений

Были проанализированы энергии комплексообразования ( $E_{\text{компл.}}$ ) и энергии межмолекулярного взаимодействия ( $E_{\text{ММВ}}$ ), а также геометрические и спектральные характеристики водородных связей. Тенденции изменения всех рассмотренных характеристик в целом совпадают. Так, наиболее короткие водородные связи, характеризующиеся наибольшим смещением частоты валентных колебаний связи О–Н и наибольшими энергетическими эффектами, наблюдаются в комплексах, где в качестве заместителя X введена группа –COOH. Можно построить следующий ряд заместителей X по усилению их влияния на прочность водородных связей в исследуемых Н-комплексах: CH<sub>3</sub><OCH<sub>3</sub><OH<COOH. Данная последовательность может быть объяснена с помощью анализа электронных эффектов данных заместителей, а также распределения зарядов на атомах. В таблице 1 представлены характеристики комплексов состава 1:1, полученные с помощью B3LYP/сс-pVTZ и B97D/6-311++G\*\*.

Выполнен ряд расчетов для проведения НВО-анализа распределения электронной плотности в исследуемых объектах и оценки электронных эффектов, оказываемых функциональными группами в молекулах Х-ИФК. При взаимодействии заместителя с бензольным кольцом возможно проявление двух основных электронных эффектов: «I» – индукционного и «C» – резонансного (эффекта сопряжения). В качестве количественных характеристик, отражающих значимость эффекта, были использованы энергии донорно-

акцепторного взаимодействия орбиталей заместителя с бензольным кольцом. Эффекты –I и –C характеризуют электроноакцепторные свойства заместителей, а +I и +C – электронодонорные свойства.

Таблица 1  
Характеристики водородных связей в комплексах состава 1:1 (B3LYP/B97D)

X	–E <sub>компл.</sub> , ккал/моль	–E <sub>ММВ</sub> , ккал/моль	r(H...N), Å	r(O–H), Å	O–H...N, °	Δν <sub>O–H</sub> , см <sup>–1</sup>
–CH <sub>3</sub>	11.89/13.89	13.65/16.34	1.712/1.655	1.010/1.027	178.3/178.2	839/1033
–OCH <sub>3</sub>	11.90/13.88	13.65/16.37	1.712/1.654	1.010/1.027	178.4/178.2	840/1036
–OH	12.13/14.21	13.95/16.79	1.704/1.646	1.011/1.029	178.2/178.2	862/1064
–COOH	12.66/14.81	14.64/17.66	1.688/1.630	1.014/1.033	178.5/178.5	918/1132

Например, перенос электронной плотности с натуральных σ-связывающих орбиталей бензольного кольца на натуральные σ\*-разрыхляющие орбитали заместителя был охарактеризован как электроноакцепторный индукционный эффект и обозначался как –I эффект, а перенос электронной плотности с натуральных связывающих π-орбиталей заместителей на разрыхляющие π\*-орбитали бензольного кольца принимался за электронодонорный резонансный +C эффект. Чем больше энергия донорно-акцепторного взаимодействия орбиталей E<sup>(2)</sup>, тем сильнее выражен эффект. Энергии электронодонорных взаимодействий учитывались со знаком «+», а электроноакцепторных со знаком «–».

Сумма энергий ΣE = E(+I)+E(–I)+E(+C)+E(–C) определяла общий эффект заместителя. Если ΣE была отрицательной величиной, то это означало, что преобладает перенос электронной плотности с бензольного кольца на заместитель, т.е. заместитель является акцептором и, наоборот.

NBO-анализ выполнялся как для исследуемых Н-комплексов, так и для отдельных молекул, причем рассматривались также молекулы, в которых в бензольное кольцо введены только группы X, а также 3-замещённые карбоновые кислоты с заместителем X. Единственная акцепторная группа –COOH по разному проявляет свои электроноакцепторные свойства в зависимости от окружения. Таким же образом ведут себя и электронодонорные группы: –CH<sub>3</sub>; –OCH<sub>3</sub>; –OH. Однако во всех случаях участвующая в образовании водородной связи карбоксильная группа обладает электроноакцепторными свойствами, при этом они более выражены в молекуле, где X=CH<sub>3</sub> и менее выражена с X=COOH, что соответствует ряду заместителей по их влиянию на прочность водородной связи. Таким образом, чем менее электроноакцепторная группа –COOH образует водородную связь, тем она прочнее.

Таблица 2  
Электронные эффекты функциональных групп в X-ИФК

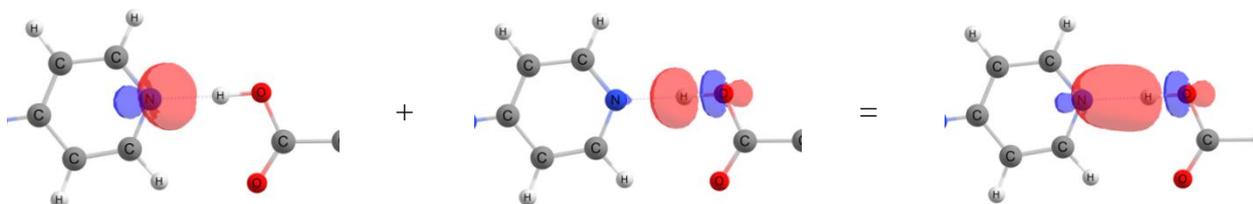
X	ΣE, ккал/моль		
	X	COOH <sub>(1)</sub>	COOH <sub>(2)</sub>
–CH <sub>3</sub>	10.61	-19.15	-19.45
–OCH <sub>3</sub>	39.69	-18.93	-18.54
–OH	39.63	-18.74	-18.09
–COOH	-18.46	-18.46	-18.46

Также были проанализированы заряды на атомах водорода карбоксильных групп с использованием различных схем: заряды Малликена, АРТ и NBO. Полученные результаты представлены в таблице 3.

Во всех случаях наблюдаются схожие тенденции: положительный заряд на атоме водорода карбоксильной группы растет в том же ряду, в котором увеличивается устойчивость исследуемых Н-комплексов (CH<sub>3</sub><OCH<sub>3</sub><OH<COOH). С помощью NBO-анализа также были определены NBO, участвующие в образовании водородной связи, и выполнен расчет энергии их донорно-акцепторного взаимодействия E<sup>(2)</sup>. Оказалось, что наибольший вклад вносит взаимодействие неподелённой электронной пары азота, представляющей собой гибридную орбиталь sp<sup>2.5</sup>, и σ\*NBO связи O–H (рис. 2).

Заряды на атомах водорода карбоксильных групп в молекулах Х-ИФК

X	q(H) <sub>COOH1</sub>			q(H) <sub>COOH2</sub>			q(H) <sub>COOH3</sub>		
	M.	APT	NBO	M.	APT	NBO	M.	APT	NBO
-CH <sub>3</sub>	0.214	0.298	0.487	0.214	0.298	0.487	-	-	-
-OCH <sub>3</sub>	0.214	0.299	0.487	0.214	0.299	0.487	-	-	-
-OH	0.215	0.299	0.488	0.215	0.300	0.488	-	-	-
-COOH	0.218	0.304	0.490	0.218	0.304	0.490	0.218	0.304	0.490

Рис. 2. Донорно-акцепторное взаимодействие неподеленной пары электронов атома азота LP(N) и разрыхляющей орбитали связи  $\sigma^*$ (O-H)

Также рассчитана электронная плотность в критических точках водородной связи  $\rho(\text{H}\cdots\text{N})$  в рамках теории QТАИМ. Расчеты волновых функций выполнены в Gaussian, на их основе с помощью программы Multiwfn [4] произведен поиск критических точек связей, в частности, анализировались критические точки водородных связей в четырех исследуемых Н-комплексах состава 1:1. Полученные результаты также находятся в согласии с представленными выше данными. Наибольшее значение электронной плотности в критической точке водородной связи наблюдается для наиболее прочного Н-комплекса с COOH-ИФК. Полученные результаты представлены в таблице 4.

Таблица 4

Результаты расчетов NBO и QТАИМ для комплексов состава 1:1

Н-комплекс с Х-ИФК	-E <sub>мвв</sub> , ккал/моль	E <sup>(2)</sup> LP(N)+ $\sigma^*$ (O-H), ккал/моль	$\rho(\text{H}\cdots\text{N})$ , а.у.
-CH <sub>3</sub>	13.65	30.62	0.055
-OCH <sub>3</sub>	13.65	30.62	0.055
-OH	13.95	33.25	0.056
-COOH	14.64	33.57	0.058

Видно, что в случае более сильного взаимодействия указанных орбиталей наблюдается бо́льшая энергия межмолекулярного взаимодействия и бо́льшая электронная плотность в критической точке водородной связи.

Таким образом, выполненные расчеты показали, что заместитель X в Х-ИФК заметно влияет на прочность формируемых Н-комплексов с производными пиридина. Полученные данные позволяют ожидать, что наибольшее влияние водородной связи в исследуемых Н-комплексах на их мезоморфные свойства будет наблюдаться в случае введения в Х-ИФК заместителя -COOH.

1. Kato T., Uchida J., Ichikawa T., Soberats B. Functional liquid-crystalline polymers and supramolecular liquid crystals // Polymer Journal – 2018. – V. 50. – P. 149–166.
2. Sonali M.K., Sinha R.K., Bhagavath P. New hydrogen-bonded liquid crystal supramolecular systems: role of (+I)-alkoxy substituents in promoting molecular ordering // J. Therm. Anal. Calorim. – 2024. – V. 149. – P. 7225–7243.
3. Pfletscher M.A., Wölper C., Gutmann J.S., Mezger M., Giese M. Modular approach towards functional supramolecular aggregates – subtle structural differences inducing liquid crystallinity // Chem. Commun. – 2016. – Vol. 52. – P. 8549-8552.
4. Tian Lu. A comprehensive electron wavefunction analysis toolbox for chemists, Multiwfn // J. Chem. Phys.– 2024. – V.161. – P. 082503.

## СОДЕРЖАНИЕ

Алабова Е.С., Кустова Т.П., Федоров М.С., Кочетова Л.Б. <b>КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СОЛЬВАТОКОМПЛЕКСОВ БЕТА-АЛАНИЛ-БЕТА-АЛАНИНА С ВОДОЙ И ПРОПАНОЛОМ-2</b>	6
Аникина Е.В., Каплун М.В., Бескачко В.П. <b>DFT МОДЕЛИРОВАНИЕ СЛАБОСВЯЗАННЫХ СИСТЕМ В БАЗИСЕ АТОМНОПОДОБНЫХ ОРБИТАЛЕЙ</b>	9
Антаньязов М.Р., Мезенцев И.А., Проломов И.В., Медведев М.Г. <b>НЕ ЗАЦИКЛИВАЙСЯ НА 4: ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ЦИКЛИЗАЦИИ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ЦИКЛОПРОПАНОВ С ЦИКЛОГЕПТАТРИЕНАМИ</b>	10
Барташевич Е.В., Цирельсон В.Г. <b>ОПИСАНИЕ ТИПОВ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ С ПОМОЩЬЮ ОДНОЭЛЕКТРОННЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ И СВЯЗАННЫХ С НИМИ ЭЛЕКТРОННЫХ ДЕСКРИПТОРОВ</b>	12
Батаев В.А. <b>ХОЖДЕНИЕ ХИМИКА ПО ППЭ</b>	13
Батуева Е.Е., Савостина Л.И. <b>КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ СЕМЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА ЖЕЛЕЗА СМЕШАННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ</b>	14
Бахвалова С.В., Белова Н.В., Извекова А.А., Лебедев И.С., Гущин А.А. <b>ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПУТЕЙ ДЕСТРУКЦИИ МОЛЕКУЛ ДИКЛОФЕНАКА В ДБР С ПОМОЩЬЮ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ</b>	17
Бекмансуров Д.Р., Медведев М.Г. <b>РАНЖИРОВАНИЕ КОНФОРМЕРОВ ПЕРЕХОДНЫХ СОСТОЯНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАШИННО-ОБУЧАЕМЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ</b>	21
Белова Н.В., Гусев Г.И., Заварихин И.В., Мостова Е.М., Гущин А.А. <b>ВОЗМОЖНОСТЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ ПУТЕЙ ДЕСТРУКЦИИ МОЛЕКУЛ РОДАМИНА В, В ПЛАЗМЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА</b>	22
Боченкова А.В. <b>МЕТОДЫ НЕАДИАБАТИЧЕСКОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ В ФОТОХИМИИ</b>	26
Брыксин К.А., Пластун И.Л., Яковлев Р.Ю., Козин С.А. <b>КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТЕТРАПЕПТИДА НА ЕЕ С ПОЛЯРНЫМИ АМИНОКИСЛОТАМИ</b>	27
Быкова С.К., Вельмискина Ю.А., Ломаев Д.Д., Медведев М.Г. <b>НОВЫЙ СПОСОБ РАЗРАБОТКИ И ОПТИМИЗАЦИИ БАЗИСНЫХ НАБОРОВ</b>	31
Верхов В.А., Мешалкин С.А., Тупикина Е.Ю. <b>КЛАССИФИКАЦИЯ УГЛЕРОД-ЛИТИЕВОГО СВЯЗЫВАНИЯ В АГРЕГАТАХ ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ ДЕСКРИПТОРОВ И МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ</b>	32
Витовская О.П., Бобков А.С. <b>КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕТОКСИ-ЗАМЕСТИТЕЛЯ ПРИ АЛЛЕНОВОЙ ГРУППЕ НА ХЕМОСЕЛЕКТИВНОСТЬ ЦИКЛИЗАЦИИ АЛЛЕНИЛИМИДОТИОАТОВ</b>	35
Воронин А.П. <b>СТРУКТУРООБРАЗУЮЩИЕ МОТИВЫ И КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ ДИЗАЙН СОКРИСТАЛЛОВ АЦЕТАЗОЛАМИДА</b>	37
Гиричева Н.И., Твердова Н.В., Гиричев Г.В. <b>ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ПИВАЛАТОВ ИНДИЯ</b>	38
Гнатовский Г.Р., Орел В.Б., Витковская Н.М. <b>ДИАСТЕРЕОСЕЛЕКТИВНАЯ СБОРКА ГЕКСАГИДРОАЗУЛЕНОВ ИЗ 2-АЛКИЛЦИКЛОГЕКСАНОНОВ И АРИЛАЦЕТИЛЕНОВ В СУПЕРОСНОВНОЙ СРЕДЕ КОН/DMSO: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ</b>	41

Голенко А.М., Савченкова А.С. <b>МОЛЕКУЛЯРНЫЕ АССОЦИАТЫ В ВОДНО-АЦЕТОНИТРИЛЬНЫХ СРЕДАХ: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ</b>	45
Гомонюк В.А., Шамсиев Р.С. <b>АДСОРБЦИОННЫЕ СТРУКТУРЫ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НОРБОРНАДИЕНА И НОРБОРНЕНА НА ПОВЕРХНОСТИ ПАЛЛАДИЯ</b>	47
Гринёв В.С., Скляр А.Е. <b>КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ АРИЛГИДРАЗОНОВ ОКСАЗОЛ-5(4<i>H</i>)-ОНА С ЭФИРАТОМ ТРЁХФТОРИСТОГО БОРА</b>	49
Гришкова В.М., Скитневская А.Д. <b>ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА СПЕКТР ДВУКРАТНО ИОНИЗИРОВАННЫХ СОСТОЯНИЙ ДИМЕРОВ АДЕНИНА И ТИМИНА</b>	51
Донценко Н.А., Шамсиев Р.С. <b>РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ И СТРОЕНИЕ Pd-СОДЕРЖАЩИХ ИНТЕРМЕДИАТОВ СИНТЕЗА МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА ДИКАРБОНИЛИРОВАНИЕМ АЦЕТИЛЕНА</b>	54
Дритов М.А., Собалев С.А., Митрофанов А.А. <b>ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ ИТТРИЯ (III) С ПОЛИДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ ПИРИДИНОВОГО РЯДА</b>	55
Ерошин А.В., Шлыков С.А. <b>СТРУКТУРА <math>\alpha</math>-ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ДИФТОРИДА БОРА</b>	57
Жамбеева И.М., Тихонов С.И., Кароткевич Е.И., Лифаренко А.С., Грин М.А. <b>ИЗУЧЕНИЕ ФОТОИЗОМЕРИЗАЦИИ БЕНЗОКСИМОВ НИТРОПРОИЗВОДНЫХ ПРИРОДНЫХ ХЛОРИНОВ</b>	59
Белова Н.В., Гусев Г.И., Заварихин И.В., Мостова Е.М., Родионов А.С., Гуцин А.А. <b>РАЗЛОЖЕНИЕ КРАСИТЕЛЯ КИСЛОТНО-КРАСНОГО 2С. ОПРЕДЕЛЕНИЕ С ПОМОЩЬЮ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ ПУТЕЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДЕСТРУКЦИИ</b>	60
Зотов В.В., Картава Ю.С., Погорилый В.А., Грин М.А. <b>МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ХЛОРИНОВ И БАКТЕРИОХЛОРИНОВ МЕТОДОМ TD-DFT С ЦЕЛЬЮ РАЦИОНАЛЬНОГО ДИЗАЙНА ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ФДТ</b>	64
Зудина П.В., Плехович С.Д., Будруев А.В., Давыдов Д.А. <b>КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ СУЖЕНИЯ АЗЕПИНОВОГО ЦИКЛА В ПИРИДИНОВЫЙ</b>	65
Исаев Я.И., Ксенофонтов А.А., Макаров Д.М., Ходов И.А. <b>СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ ДЛЯ ПРЕДСКАЗАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ СДВИГОВ ЯМР <sup>14</sup>В БОРСОДЕРЖАЩИХ КРАСИТЕЛЯХ</b>	69
Калачев И.С., Баёв Е.И., Курганова Е.А. <b>КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ПАРАМЕТРА АКТИВНОСТИ N-ГИДРОКСИФТАЛИМИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РЕАКЦИИ АЭРОБНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОПЕНТИЛБЕНЗОЛА</b>	70
Каплун М.В., Бескачко В.П. <b>ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ГРАФЕНОВЫХ НАНОСТРУКТУР: АВ INITIO МОДЕЛИРОВАНИЕ</b>	73
Карташов С.В., Файзуллин Р.Р. <b>ЭЛЕКТРОННЫЕ ПАРЫ И ХИМИЧЕСКИЕ СВЯЗИ: ЧТО СКРЫВАЕТ ОБМЕННОЕ СИЛОВОЕ ПОЛЕ?</b>	74
Князева А.А., Петрова У.А., Шагалов Е.В., Завалишин М.Н., Ерошин А.В., Лебедев И.С., Жабанов Ю.А. <b>ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ КОМПЛЕКСА ФТАЛОЦИАНИНА Zn(II) И ЕГО ОКТАЗАМЕЩЕННЫХ АНАЛОГОВ</b>	75
Козленко А.С., Пугачев А.Д., Макарова Н.И., Дмитриев В.С., Вознюк Е.С., Ожогин И.В. <b>ПОДАВЛЕНИЕ ФОТОХРОМИЗМА СПИРОПИРАНА ВСЛЕДСТВИЕ ПРОТЕКАНИЯ КОНКУРИРУЮЩЕГО ФОТОИНИЦИИРУЕМОГО ПРОЦЕССА</b>	78

Коновалова А.А., Лапыкина Е.А., Гиричева Н.И. <b>ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПЕРИФЕРИЙНЫХ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ И БАЗИСНОГО НАБОРА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ОКСАДИАЗОЛОВ</b>	79
Корсиков Д.А., Редькин Н.А. <b>СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ ГЕОМЕТРИИ МОЛЕКУЛ ТЕЛЛУРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ</b>	81
Кулиев Р.Г., Белецан О.Б., Боченкова А.В. <b>КИНЕТИКА ФРАГМЕНТАЦИИ РЕТИНАЛЯ ПРИ МНОГОФОТОННОМ ВОЗБУЖДЕНИИ</b>	82
Кустов С.О., Магдалинова Н.А. <b>КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОНФОРМЕРОВ МОЛЕКУЛЫ НИКОТИНАМИДА В СРЕДЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ</b>	83
Белова Н.В., Лебедев И.С. <b>СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ <math>RyO-VX_3</math> (<math>X = -H, -F, -Cl, -Br</math>)</b>	87
Лебедев И.С., Гиричева Н.И., Гиричев Г.В. <b>КОНФОРМАЦИОННОЕ МНОГООБРАЗИЕ И ПРЕДСКАЗАНИЕ КОНФОРМАЦИОННОГО СОСТАВА МЕФЕНАМОВОЙ КИСЛОТЫ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ</b>	91
Леонов А.В., Зарипов Д.У., Докин Р.Ю., Лосев Т.В., Герасимов И.С., Медведев М.Г. <b>ИСТОЧНИК ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НЕКОТОРЫХ ЭМПИРИЧЕСКИХ ФУНКЦИОНАЛОВ</b>	95
Масленников А.А., Стручалин Г.И., Розанов А.Д. <b>АДАПТИВНЫЙ ВАРИАЦИОННЫЙ КВАНТОВЫЙ АЛГОРИТМ С ПОДАВЛЕНИЕМ ОШИБОК НА ПРИМЕРЕ МОЛЕКУЛЫ <math>F_2</math></b>	96
Миронов В.А., Курамшин Б.К., Штырлин В.Г. <b>КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОНСТАНТ МАГНИТНОГО ОБМЕНА В БИЯДЕРНЫХ ОКСО-КАРБОКСИЛАТАХ МАРГАНЦА(III)</b>	99
Наваркин И.С., Смирнов А.Н., Соломоник В.Г. <b>СТРОЕНИЕ И СПЕКТРЫ ПЕНТАФТОРИДА ПРАЗЕОДИМА</b>	103
Назарьев Е.В., Мишунин Б.А., Лаптинский К.А., Яковлев Р.Ю., Доленко Т.А., Пластун И.Л. <b>ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АМИНОКИСЛОТНЫХ ОСТАТКОВ В ПРОЦЕССЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ РЕЦЕПТОРА И ЛИГАНДА ФАКТОРА НЕКРОЗА ОПУХОЛИ</b>	106
Оськин П.В., Дмитриева Е.Д. <b>МЕХАНИЗМ КАРБОКАТАЛИЗА НА ГРАФЕНЕ: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ</b>	110
Панов А.А. <b>КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЁТЫ ПРОИЗВОДНЫХ МАЛЕИМИДА: СТРУКТУРА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ</b>	113
Парахина П.Б., Орел В.Б. <b>КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СБОРКИ ПИРРОЛОВ ИЗ N-АЛЛИЛИМИНОВ И АРИЛАЦЕТИЛЕНОВ В СУПЕРОСНОВНОЙ СРЕДЕ <math>^{t}BuOK/DMSO</math></b>	115
Ивлиева (Перетокина) И.В., Мещерякова А.А., Бабков Л.М., Сорокин В.В. <b>ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И ИК СПЕКТРОВ ХРОМЕНОПИРИДИНОВ, РЕАЛИЗОВАННЫХ В ВИДЕ ТАУТОМЕРНЫХ СМЕСЕЙ</b>	119
Петрова У.А., Князева А.А., Вьялкин Д.А., Ерошин А.В., Жабанов Ю.А. <b>ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И СПЕКТРЫ АННЕЛИРОВАННЫХ ПОРФИРАЗИНОВ С МЕТАЛЛАМИ IV ГРУППЫ</b>	122
Пластун И.Л. <b>РОЛЬ НЕКОВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ПРИКЛАДНЫХ ЗАДАЧАХ ФАРМАКОЛОГИИ И БИОФИЗИКИ</b>	124

Погонин А.Е., Жабанов Ю.А., Гиричев Г.В. <b>ИСКАЖЕНИЯ ПОРФИРИНОВОГО ОСТОВА СОГЛАСНО МЕТОДАМ КВАНТОВОЙ ХИМИИ И ГАЗОВОЙ ЭЛЕКТРОНОГРАФИИ</b>	127
Проломов И.В., Малашкевич К.М., Алабугин И.В., Медведев М.Г. <b>КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА С ПЕРОКСИД-ПРОИЗВОДНЫМИ НЕИННОЦЕНТНЫМИ ЛИГАНДАМИ</b>	129
Просняк С.Д., Скрипников Л.В. <b>КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЁТ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПАРАМЕТРОВ НАРУШАЮЩИХ T, P – СИММЕТРИЮ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ, ИНДУЦИРОВАННЫХ АКСИОНОПОДОБНЫМИ ЧАСТИЦАМИ</b>	130
Пудовкина К.А., Федоров М.С. <b>ОЦЕНКА ПОТЕНЦИАЛЬНОГО БАРЬЕРА <i>транс-цис</i>ИЗОМЕРИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ МЕЗОГЕНОВ И Н-КОМПЛЕКСОВ НА ИХ ОСНОВЕ</b>	131
Резмерица П.В., Волкова Т.Г., Таланова И.О. <b>МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В МОЛЕКУЛЯРНОМ КРИСТАЛЛЕ ИЗОЛЕЙЦИНА</b>	133
Романов Р.А., Погонин А.Е. <b>КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ 4-[(4-ГИДРОКСИ[1,1'БИФЕНИЛ]-3-ИЛ)ДИАЗЕНИЛ]ФТАЛОНИТРИЛА СОГЛАСНО КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИМ РАСЧЕТАМ</b>	136
Румянцев А.С., Олейниченко А.В., Зайцевский А.В. <b>РЕЛЯТИВИСТСКИЙ МЕТОД СВЯЗАННЫХ КЛАСТЕРОВ С ПОНИЖЕННЫМ РАНГОМ С УЧЁТОМ ДВУКРАТНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ</b>	137
Саегараев А.Р., Скрипников Л.В., Тупицын И.И., Усов Д.П., Олейниченко А.В., Савельев И.М., Дулаев Н.К., Шабает В.М. <b>РАСЧЁТ ПОТЕНЦИАЛА ИОНИЗАЦИИ И СРОДСТВА К ЭЛЕКТРОНУ 119 ЭЛЕМЕНТА</b>	138
Салькова А.М., Лапыкина Е.А., Гиричева Н.И. <b>РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ И ИСПУСКАНИЯ 1,4-БИС(3,4-ДИМЕТОКСИФЕНИЛОКСАДИАЗОЛА)-ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ</b>	139
Семенова П.С., Федоров М.С. <b>ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛЬНО МЕЗОГЕННЫХ Н-КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ 4(3'-ГИДРОКСИПРОПИЛОКСИ)-4''-ЦИАНОАЗОБЕНЗОЛА И ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДИНА</b>	142
Серова Т.А., Шамкова Н.А., Кочетова Л.Б., Кустова Т.П. <b>КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ АЦИЛИРОВАНИЯ <math>\alpha</math>-АЛАНИЛВАЛИНА И <math>\beta</math>-АЛАНИЛ-<math>\beta</math>-АЛАНИНА 4-НИТРОФЕНИЛАЦЕТАТОМ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ</b>	146
Серов Н.Ю., Аксенин Н.С., Бухаров М.С., Штырлин В.Г. <b>ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КВАНТОВОЙ ХИМИИ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ СТРУКТУР, СПЕКТРАЛЬНЫХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ И РЕДОКС-ПОТЕНЦИАЛОВ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ И НИКЕЛЯ В РАСТВОРАХ</b>	149
Скляр А.Е., Гринёв В.С. <b>КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПУТЕЙ ОБРАЗОВАНИЯ E- И Z-ИЗОМЕРОВ ГИДРАЗОНОВ ОКСАЗОЛ-5(4H)-ОНА</b>	152
Скрипников Л.В. <b>ЧТО МОЖНО УЗНАТЬ ОБ АТОМНОМ ЯДРЕ ИЗУЧАЯ МОЛЕКУЛЫ?</b>	154
Смирнов А.Н., Наваркин И.С., Соломоник В.Г. <b>СТРУКТУРНЫЕ, СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ И ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОЛЕКУЛ ДИГАЛОГЕНИДОВ САМАРИЯ</b>	155
Собалев С.А., Карпов К.В., Митрофанов А.А. <b>КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ КООРДИНАЦИОННЫХ СВЯЗЕЙ В ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСАХ ЦЕЗИЯ И СТРОНЦИЯ</b>	159

Стельмах Н.М., Одинцова Е.Г., Федорова И.В., Сафонова Л.П. СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРИФЛАТА ДИЭТАНОЛАММОНИЯ НА ОСНОВЕ ДАННЫХ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ И МД МОДЕЛИРОВАНИЯ	161
Стёпин С.С., Батаев В.А. ДИАГНОСТИКА СЛОЖНОГО ХАРАКТЕРА ТОРСИОННЫХ КОЛЕБАНИЙ НА ПРИМЕРЕ МОЛЕКУЛ С ТРЕХЧЛЕННЫМИ ЦИКЛАМИ	164
Тепляшин Н.В., Розенцвейг И.Б., Бобков А.С. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ ПИРРОЛЬНОГО ЯДРА ИЗ БИС(2-ХЛОРПРОПЕН-2-ИЛ)СУЛЬФИДА В СРЕДЕ КОН/ $N_2H_4 \cdot H_2O$	168
Терехина Е.Н., Одинцова Е.Г., Антипова М.Л., Петренко В.Е. МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ВКЛЮЧЕНИЯ С $\beta$ -ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ	172
Тупикина Е.Ю. КООПЕРАТИВНЫЕ ЭФФЕКТЫ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ: ВЛИЯНИЕ НА СТРУКТУРУ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ	176
Турченко П.Д., Скрипников Л.В. МЕТОДЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ СВЯЗАННЫХ КОЛЕБАНИЙ В КАТИОНЕ $^{29}Si^{16}O^+$	177
Файзуллин Р.Р., Карташов С.В. МЕЖАТОМНЫЙ ПЕРЕНОС ЗАРЯДА И СОПУТСТВУЮЩИЕ ЯВЛЕНИЯ	178
Федоров М.С., Филиппов А.А. ОЦЕНКА ГАЗОФАЗНОЙ КИСЛОТНОСТИ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДОВ КВАНТОВОЙ ХИМИИ	180
Федоров К.А., Федорова И.В., Сафонова Л.П. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ РАЗЛОЖЕНИЯ АЛКИЛАММОНИЕВЫХ ПРОТОННЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ ДЕСКРИПТОРОВ И МЕТОДОВ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ	181
Федяева М.А., Лепешкин С.В., Оганов А.Р. ПРЕДСКАЗАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК БОР-СОДЕРЖАЩИХ КЛАСТЕРОВ	185
Филин П.Д., Жулидин П.А., Пластун И.Л., Яковлев Р.Ю. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОЛИМОРФНОЙ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ПИКОЛИНАТА ХРОМА (III)	186
Хадеева П.А., Шахова В.М., Ломачук Ю.В., Титов А.В. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ФРАГМЕНТОВ КРИСТАЛЛОВ БРОМИДОВ И ИОДИДОВ ИТТЕРБИЯ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА «ПОДСТРАИВАЕМОГО-ПОД-СОЕДИНЕНИЕ» ПОТЕНЦИАЛА ВНЕДРЕНИЯ	190
Черезова П.Ю., Порсев В.В., Эварестов Р.А. ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ ВИНТОВЫХ ГРУПП СИММЕТРИИ В КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОМ МОДЕЛИРОВАНИИ УЛЬТРАТОНКИХ НАНОСТЕРЕЖНЕЙ СЕРЫ	191
Шубина А.А., Орлова Т.Н. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНА: ОТ ИНТЕРПРЕТАЦИИ СПЕКТРОВ К ДИЗАЙНУ НОВЫХ ЛИГАНДОВ	193
Якимова Э.К., Трофимов А.Б. ИОНИЗАЦИЯ 6,6-ДИМЕТИЛФУЛЬВЕНА: ИССЛЕДОВАНИЕ ВИБРОННОЙ И САТЕЛЛИТНОЙ СТРУКТУРЫ СПЕКТРА	194
Янова А.Е., Федоров М.С. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ХАРАКТЕРИСТИК ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В ПОТЕНЦИАЛЬНО МЕЗОГЕННЫХ КОМПЛЕКСАХ НА ОСНОВЕ 5-ЗАМЕЩЁННЫХ ИЗОФТАЛЕВЫХ КИСЛОТ И 4-[(4'-ОКТИЛОКСИФЕНИЛ)ДИАЗЕНИЛ]ПИРИДИНА	195

*Сетевое электронное издание*

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

**XII Всероссийская молодежная школа-конференция**

*Иваново, 24–26 марта 2026 г.*

**СБОРНИК НАУЧНЫХ СТАТЕЙ**

Директор издательства *Л.В. Михеева*  
Технический редактор *И.С. Сибирева*

*Выпускается в авторской редакции*

Дата размещения на сайте 20.03.2026.  
Уч.-изд. л. 12,6. Объем 12,3 Мб.

Издательство «Ивановский государственный университет»

✉ 153025 Ивановская обл., г. Иваново, ул. Ермака, 39

☎ (4932) 93-43-41. E-mail: publisher@ivanovo.ac.ru