

**РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК**

**Отделение наук о Земле**

**Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского**

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

**химический факультет**

**5-я Всероссийская конференция  
"Молекулярное моделирование"**

**18-20 апреля 2007 г.**

**Москва, 2007 г.**

## **ОРГКОМИТЕТ**

### **5-й Всероссийской конференции**

### **"МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ"**

#### **Сопредседатели Оргкомитета:**

Член-корр. РАН Грибов Л.А.

Академик Зефилов Н.С.

#### **Члены Оргкомитета:**

Академик РАМН Арчаков А.И.

Проф. Баранов В.И.

Проф. Бачурин С.О.

Проф. Дементьев В.А.

Проф. Кузнецов П.Е.

Проф. Папулов Ю.Г.

Проф. Проскурлина М.В.

Проф. Эляшберг М.Е.

К.х.н. Палюлин В.А.

#### **Ученый секретарь:**

К.ф.-м.н. Жогина В.В.

## **ПРОГРАММА КОНФЕРЕНЦИИ \***

**18 апреля**

### **Утреннее заседание**

#### **10.00 Открытие конференции**

##### **10.10 Грибов Л.А. (пленарный доклад)**

*Этот виртуальный молекулярный мир*

##### **11.10 Эляшберг М.Е., Блинов К.А., Молодцов С.Г. (пленарный доклад)**

*Компьютерные методы установления структуры молекул: достижения, проблемы, перспективы*

##### **12.10 Блинов К.А., Смурный Е.Д., Чуранова Т.С., Эляшберг М.Е.**

*Предсказание спектров ЯМР в экспертной системе Structure Elucidator*

##### **12.30 Молодцов С.Г., Блинов К.А., Эляшберг М.Е.**

*Эффективное использование структурных ограничений при генерации структур в экспертной системе по 2М ЯМР данным*

#### **12.50-14.00 Перерыв**

### **Вечернее заседание**

##### **14.00 Бобров М.Ф., Попова Г.В., Цирельсон В.Г.**

*Квантово-топологический анализ слабых взаимодействий в циклофосфазеновых темплатах для супрамолекулярного синтеза*

##### **14.20 Венер М.В., Егорова А.Н., Фомин Д.П., Цирельсон В.Г.**

*Квантово-топологическое моделирование нековалентных взаимодействий во вторичных структурах олиго- и полиаланинов*

##### **14.40 Дзябченко А.В.**

*Модели электростатического потенциала молекул*

##### **15.00 Калниньш К.К.**

*Возбужденные состояния в реакции переноса водорода*

##### **15.20 Кацюба С.А., Зверева Е.Е.**

*Связь между колебательными параметрами и температурами плавления ионных жидкостей*

#### **15.40-18.00 Стендовая секция (доклады №№ 1-39)**

---

\* Время на доклады: пленарные – 40 мин + 20 мин для ответов на вопросы  
устные – 15 мин + 5 мин для ответов на вопросы

**19 апреля**

**Утреннее заседание**

- 10.00** **Палюлин В.А., Бачурин С.О., Зефирова Н.С. (плeнарный доклад)**  
*От математической модели до лекарства (на примере димебона)*
- 11.00** **Норман Г.Э. (плeнарный доклад)**  
*Атомистическое моделирование в теории конденсированного состояния*
- 12.00** **Артеменко А.Г., Муратов Е.Н., Волинецкая И.Л., Хромов А.И., Кузьмин В.Е.**  
*Сравнительный анализ методов QSAR. Ингибиторы ацетилхолинэстеразы*
- 12.20** **Баскин И.И., Жохова Н.И., Карпов П.В., Кравцов А.А., Курило М.В., Палюлин В.А., Зефирова Н.С.**  
*Новые направления в применении искусственных нейронных сетей в молекулярном моделировании*
- 12.40-14.00** **Перерыв**

**Вечернее заседание**

- 14.00** **Кузьмин В.Е., Огниченко Л.Н., Артеменко А.Г.**  
*Новые структурные параметры соединений на основе симбиоза модели информационного поля и симплексного представления молекул*
- 14.20** **Мельников А.А., Радченко Е.В., Палюлин В.А., Зефирова Н.С.**  
*Дизайн биологически активных соединений с помощью метода MFTA и компьютерной генерации структур*
- 14.40** **Морозова Т.А., Крылов А.В., Флид В.Р., Белов А.П.**  
*Комплексный подход к исследованию механизмов каталитических реакций на примере комплексообразования сорбиновой кислоты с дихлоридом палладия*
- 15.00** **Наговицын И.А., Щербаков Д.Ю., Чудинова Г.К., Савранский В.В., Ионов Г.В., Сапожников Ф.А., Смирнов Н.А., Синько Г.В., Комиссаров Г.Г.**  
*Фотоэлектрохимические и оптические свойства двухкомпонентных пигментных систем, моделирующих фотосинтез*
- 15.20** **Немухин А.В., Григоренко Б.Л., Шадрин М.С.**  
*Моделирование механизмов ферментативных реакций гидролиза нуклеозидтрифосфатов*
- 15.40-18.00** **Стендовая секция (доклады №№ 40-78)**

**20 апреля**

**Утреннее заседание**

- 10.00 Троч С.С., Зефирова Н.С. (пленарный доклад)**  
*Новый метод оценки степени симметричности органических структур: индексы отклонения геометрии относительно заданной группы подстановок*
- 11.00 Долгоносоев А.М. (пленарный доклад)**  
*Фундаментальные связи характеристик адсорбции и хроматографии с электронным строением молекулы адсорбата*
- 12.00 Павлючко А.И., Васильев Е.В.**  
*Спектроскопическое и квантовохимическое вычисление энергии диссоциации связей СН галогенопроизводных алканов, алкенов и аренов*
- 12.20 Пиоттух-Пелецкий В.Н.**  
*Информационная модель структуры молекулы: взгляд химика, спектроскописта, математика*
- 12.40-14.00 Перерыв**

**Вечернее заседание**

- 14.00 Птицын Г.А.**  
*Квантовая сеть – динамическая модель индивидуальной квантовой частицы*
- 14.20 Цыганкова И.Г.**  
*Отбор переменных в QSAR моделях для лекарственной активности*
- 14.40 Шека Е.Ф.**  
*Приближение Хартри-Фока и система лишних электронов*
- 15.00 Шульга Д.А., Олиференко А.А., Палюлин В.А., Зефирова Н.С.**  
*Топологические атомные заряды: подходы к построению схем расчета*
- 15.20 Шульгин С.В., Кузнецов П.Е., Кузнецова Н.Б., Шантроха А.В., Дубас Е.Н.**  
*Создание аналогов тетрапептида ССК-4 на основе молекулярного моделирования их взаимодействия с активным центром ССК<sub>2</sub> рецептора*
- 15.40 Круглый стол**

## СТЕНДОВАЯ СЕКЦИЯ

1. **Бабков Л.М., Баран Я., Давыдова Н.А., Успенский К.Е.** Моделирование структуры и колебательных спектров 2-, 3-, 4-бифенилметанолов методом теории функционала плотности
2. **Бабков Л.М., Безродная Т.В., Пучковская Г.А., Успенский К.Е., Шимановская В.В.** Колебательные спектры и модели структуры приповерхностных слоев в двухкомпонентных наносистемах на основе диоксида титана
3. **Бабков Л.М., Давыдова Н.А., Успенский К.Е.** Теоретическое и экспериментальное исследование структуры и колебательных спектров 2-, 4-бром- и 4,4'-хлорбензофенонов
4. **Баранов В.И., Соловьев А.Н.** Моделирование структуры спектров и молекул пиридина и дипиридилэтилена параметрическим методом
5. **Бардина А.В., Гиричева Н.И., Петров В.М.** Исследование внутреннего вращения и эффекта влияния заместителей в молекулах *para*-метилбензолсульфамида (4-МБСА) и *ortho*-метилбензолсульфамида (2-МБСА)
6. **Бочарова А.В., Никольский С.Н., Масалимов А.С.** Квантово-химическое исследование быстрого протонного переноса в 3,5-ди-трет.бутил-2-оксифеноксиле
7. **Будыка М.Ф.** Квантово-химические расчеты и прогноз фотохимической активности ароматических азидов
8. **Васильев П.М.** Прогноз биологической активности в информационной технологии «Микрокосм» с использованием анализа непротиворечивости спектра прогнозных оценок
9. **Васильев П.М.** Нотационные дескрипторы языка QLx информационной технологии «Микрокосм»
10. **Венер М.В., Манаев А.В., Егорова А.Н., Цирельсон В.Г.** Моделирование сильных водородных связей в трехмерных периодических кристаллах – квантово-топологический подход
11. **Виноградова М.Г., Салтыкова М.Н., Папулова Д.Р., Соколов С.А.** Энергия химических связей в атом-атомном представлении
12. **Волкова Т.Г., Стерликова И.О., Усанова Н.Н., Клюев М.В.** Молекулярное моделирование структуры *n*-алкилоксибензилиденов-*p*'-толуидинов: нейтральная и анионная форма молекул
13. **Воронков А.Э., Баскин И.И., Палулин В.А., Зефирев Н.С.** Использование подходов *de novo* дизайна для поиска ингибиторов Wnt/Fzd сигнального пути
14. **Гаспилович Е.А., Клименко В.Г., Королькова Н.В., Серов С.А., Нурмухаметов Р.Н.** Влияние тяжелого атома на безызлучательную интеркомбинационную конверсию между возбужденными электронными состояниями  $\pi\pi^*$ -типа

15. **Гугава М.Т., Девадзе Л.В., Джапаридзе К.Г., Майсурадзе Д.П., Сепашвили Н.О.** Моделирование фотохимического процесса внутримолекулярного раскрытия цикла в молекуле спиропирана
16. **Гусакова Н.Н., Кольцов А.А.** Молекулярное моделирование – важное звено при изучении темы «химическая связь»
17. **Гусева Т.И., Чмутина К.С., Богданова Т.Ф., Пиотгух-Пелецкий В.Н.** ИНТЕРНЕТ-доступ к базам данных по ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии для выявления фрагментов исследуемого соединения
18. **Демухамедова С.Д., Алиева И., Годжаев Н.М.** Влияние различных конформационных состояний на электронную структуру L- и D-аргинина
19. **Демухамедова С.Д., Ахмедов Р.М.** Структура аминитрилов, полученных присоединением аминов к  $\alpha$ -,  $\beta$ -ненасыщенным алифатическим нитрилам
20. **Демухамедова С.Д., Гаджиев З.И.** Моделирование структуры и колебательных спектров молекул 2,4- и 2,6-динитроанизолов
21. **Деянов Р.З., Новосадов Б.К., Тарасов Ю.И.** Алгоритм и программа вычисления колебательной части свободной энергии и энтропии ансамбля молекулярных структур
22. **Джалмухамбетова Е.А., Элькин М.Д.** Структурно-динамические модели и колебательные спектры полихлорзамещенных дибензоциклов
23. **Дмитриев А.В., Ляпин М.Г., Коротина А.С., Твердислов В.А.** Молекулярное моделирование патологий ионных каналов в процессе старения клетки
24. **Дмитрук А.Ф., Заречная О.М., Опейда И.А.** АВ INITIO исследование реакции супероксид-аниона ( $O_2^{\cdot-}$ ) с алкилбромидами
25. **Доронина Е.П., Сидоркин В.Ф.** Молекулярный дизайн каркасных структур с 1-5 связыванием мостиковых атомов Si и P
26. **Жильцов В.В., Казакова В.М.** Моделирование спектров ЭПР анион-радикалов кремнийорганических соединений на основании квантовохимических расчетов
27. **Жохова Н. И., Баскин И. И., Бобков Е. В., Палюлин В. А., Зефирова А. Н., Зефирова Н. С.** Фрагментный подход к QSPR-оценке стабильности комплексов включения на примере циклодекстринов и краун-эфиров
28. **Загидуллина А.Э., Вакулин И.В., Талипов Р.Ф.** Квантово-химическое моделирование комплексообразования триэтилалюминия с хлоралканами
29. **Иванова Н.М.** Квантово-химическое изучение строения хелатных комплексов гидроксиксимов с ионами меди, цинка и железа
30. **Клименко В.Г., Гастилович Е.А., Королькова Н.В., Серов С.А., Нурмухаметов Р.Н.** Разделение влияний атомов хлора и изменений электронной структуры электронных состояний в ряду диоксинов на дипольный момент триплет-синглетного перехода
31. **Корнилов М.Ю.** Моделирование новых аллотропных форм углерода

32. **Королевич М.В., Жбанкова М.Р.** Теоретическая интерпретация спектроскопических признаков оксиметильной группы в ИК спектре метил-β-D-глюкопиранозиды
33. **Кочетова Л.Б., Кустова Т.П.** Применение квантово-химических расчетов молекул α-аминокислот методом *ab initio* для предсказания их реакционной способности в арилсульфонилровании
34. **Крылов А.Ф.** Об особенностях модельного представления макросистемы в статистической механике Гиббса
35. **Курбатова С.В., Мешковая В.В., Сайфутдинов Б.Р.** Связь строения замещенных некоторых азолов с их удерживанием в условиях обращенно-фазового варианта ВЭЖХ
36. **Лобанов А.В., Неврова О.В., Комиссаров Г.Г.** Фотодеструкция хлорофилла в химических моделях фотосинтеза
37. **Лобанов А.В., Янович М.А., Комиссаров Г.Г.** Структурно-функциональное моделирование фрагментов природных фотосистем, содержащих β-каротин
38. **Лобанова Н.Г., Гиричева Н.И.** Изучение конформационных свойств молекул метилфенилсульфида  $C_6H_5SCH_3$  и трифторметилфенилсульфида  $C_6H_5SCF_3$
39. **Ляховский А.В., Кузьмин В.Е., Артеменко А.Г., Макан С.Ю., Ткачук Н.А.** QSAR анализ на основе циркулярных моделей молекул. Влияние структуры 1,4-бенздиазепинов на их аффинитет
40. **Лящук С.Н.** Структура аддуктов моно- и димеров тиоальдегид-S,S-диоксидов с третичными алифатическими аминами и пути их превращений в растворах
41. **Марков И.В., Ляпин М.Г., Дмитриев А.В., Твердислов В.А.** Гипотетический сценарий матричного синтеза ионных каналов зеркального антипода природной клетки.
42. **Мельников А.А., Баскин И.И., Палюлин В.А., Зефирова Н.С.** Программа компьютерного синтеза органических соединений
43. **Мельников П.В., Шундрин Л.А., Поленов Е.А.** Активационные параметры  $CF_3$ -ротора, заторможенного  $NO_2$ -группой в анион-радикале пара(бис)трифторметилнитробензола и особенности температурной зависимости спектра ЭПР
44. **Милов А.А.** Квантово-химическое исследование влияния структуры противоиона и эффекта среды на устойчивость и ароматические свойства ароматических катионов на примере катиона пириллия
45. **Михайлов И.В.** Матрицы смежности и графы химических превращений
46. **Морозова Т.А., Шамсиев Р.С., Белов А.П.** Квантово-химическое моделирование ключевых стадий процесса образования  $\eta^3$ -аллильных комплексов палладия из сопряженных диенов различного строения

47. **Муратов Е.Н., Артеменко А.Г., Волинецкая И.Л., Шмидтке М., Макаров В.А., Рябова О.Б., Вюцлер П., Хромов А.И., Кузьмин В.Е.** QSAR анализ антигерпетической активности с использованием симплекного метода
48. **Муштакова С.П., Монахова Ю.Б.** Растворимость. Квантовохимическое моделирование системы йод – вода – одноатомные спирты
49. **Нагаев Ю.С., Морозова Т.А., Вотинова Н.А., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т.** Теоретические и экспериментальные исследования некоторых кластерных соединений бора с *экзо*-полеэдрическими заместителями
50. **Новосадов Б.К., Поленов Е.А., Смекалкин Д.М.** К вопросу о зарядовой зависимости констант СТВ в спектрах ЭПР органических  $\pi$ -радикалов
51. **Огниченко Л.Н., Кузьмин В.Е., Артеменко А.Г., Антонович В.П., Егорова А.В., Александрова Д.И.** QSAR анализ люминесцентных свойств комплексов РЗЭ различных производных 2-оксо-4-гидроксихинолин-3-карбоновой кислоты на основе информационно-симплекного подхода
52. **Ошкин И.В., Будыка М.Ф.** Квантово-химические расчеты изомерных азастирилнафталинов в основном и низшем электронно-возбужденном состояниях
53. **Павленко А.В., Кашаев Д.В., Агаджанова С.А., Бузько В.Ю., Сухно И.В.** Молекулярное моделирование производных тиакаликс[4]аренов методом MNDO/PM3
54. **Панкратов А.Н., Чаплыгина О.А., Щавлев А.Е., Бородулин В.Б.** Теоретическое исследование 2-пирролидона - прекурсора лекарственных препаратов и гормонов: таутомерия, димеризация, комплексообразование с палладием (II)
55. **Панкратьев Е.Ю., Тюмкина Т.В., Халилов Л.М., Парфенова Л.В., Хурсан С.Л., Джемилев У.М.** Квантово-химическое моделирование образования Al,Zr-комплекса как ключевого интермедиата в реакции каталитического гидроалюминирования олефинов
56. **Папулов Ю.Г., Лямцева О.И., Смоляков В.М.** Характеристики конформаций замещенных циклогексана
57. **Писарев С.А., Палюлин В.А., Зефирова Н.С.** Вычислительное исследование конформационного поведения симметричных 3,7-дигетероаналогов бицикло[3.3.1]нонана
58. **Полищук П.Г., Кузьмин В.Е., Артеменко А.Г., Хромов А.И.** QSAR анализ лигандов серотониновых рецепторов методом деревьев классификаций. Новый подход в интерпретации моделей классификационных деревьев
59. **Прудковский А.Г.** Моделирование газовой хроматографии как инструмента исследования строения молекул
60. **Смоляр Н.Н., Ютилов Ю.М.** Моделирование внутримолекулярного процесса циклопревращения конденсированных 5-нитропиридин-2-онов в условиях гидразиолиза

61. **Талипов М.Р., Хурсан С.Л., Сафиуллин Р.Л.** Исследование механизма реакции нитрозооксидов с олефинами
62. **Тараканова Е.Г., Цой О.Ю., Юхневич Г.В.** Исследование методом функционала плотности гетероассоциатов  $(\text{HF})_n \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  ( $n = 1 - 7$ )
63. **Тарасов Ю.И., Бажанова З.Г., Болталин А.И., Ковтун Д.М., Новосадов Б.К., Кочкиков И.В.** Молекулярное моделирование олигомеров фторацетатов серебра и меди
64. **Тарасов Ю.И., Бахтин А.В., Гольдштрах М.А., Ищенко А.А.** Молекулярная структура и газочувствительные свойства металлопорфиринов
65. **Татаринов С.И.** Моделирование по ИК спектрам внутримолекулярных превращений в тонком слое нематогенного вещества под действием электрического поля
66. **Тен Г.Н., Баранов В.И.** Исследование таутомерного равновесия оснований нуклеиновых кислот в водном растворе
67. **Тен Г.Н., Бурова Т.Г., Баранов В.И.** Расчёт и интерпретация ИК и РКР спектров 5-галогензамещённых урацила
68. **Товмаш А.В.** Ab initio MD расчеты льда GPW методикой
69. **Томилин О.Б., Сыркина Н.П.** Исследование электронной структуры кремниевых полиэдров
70. **Трач С.С., Зефиоров Н.С.** Простой метод учета симметрии в задачах перечисления изомеров замещения: производные призмана и адамантана с ахиральными заместителями
71. **Туровская Е.Н., Туровский Н.А., Голубицкая Н.А., Опейда И.А.** Влияние структуры катиона  $\text{Alk}_4\text{NBg}$  на скорость распада пероксида лаурилы. Супрамолекулярная модель реакции
72. **Туровский Н.А., Ракша Е.В., Туровская Е.Н., Ракша А.В., Опейда И.А.** Молекулярное моделирование термолитиза третичных гидропероксидов
73. **Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А.** Учет энергии перестройки при образовании радикала и понятие энергии химической связи
74. **Цой О.Ю., Тараканова Е.Г., Юхневич Г.В.** Зависимость строения дисольвата протона от свойств образующих его молекул
75. **Шундрин Л.А., Мельников П.В., Поленов Е.А.** Анион-радикал орто-нитробензотрифторида в смесях ДМФА-вода переменного состава. Температурные зависимости спектров ЭПР и спектральные режимы заторможенного вращения  $\text{CF}_3$ -группы
76. **Элькин П.М., Пулин В.Ф.** Молекулярная динамика и колебательные спектры аденина, гуанина, пурина, цитозина, урацила
77. **Эрман М.А., Пулин О.В.** Структурно-динамические модели металорганических комплексов  $\text{M}(\text{mda})_2$  ( $\text{M}=\text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ni}; \text{mda}=\text{C}_3\text{O}_2\text{H}_3$ )
78. **Veliyeva L.I.** Conformational study of the schistostatin-5 neuropeptide

## ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ\*

<i>ПЛЕНАРНЫЕ:</i>	с. 12 – 17
<i>УСТНЫЕ:</i>	с. 18 – 35
<i>СТЕНДОВЫЕ:</i>	с. 36 – 102

---

\* В алфавитном порядке по первому автору

## ЭТОТ ВИРТУАЛЬНЫЙ МОЛЕКУЛЯРНЫЙ МИР

**Л.А. Грибов**

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН.*

Объекты молекулярного мира бесконечны по числу и разнообразию свойств. Это позволяет создавать материалы и микросистемы самого разнообразного назначения. Развитие наноустройств и технологий осознаны как главные задачи 21-го века. Очевидно, что целенаправленная работа в наномире лишь на базе ранее установленных правил и вычислительных приемов крайне не эффективна. Прогресс возможен при условии опережающих числовых компьютерных экспериментов. В теории это приводит к необходимости от анализа одиночных объектов и расчета отдельных характеристик и свойств переходить к созданию виртуального молекулярного мира с неограниченным числом объектов, которые могут подобно реальным, отвечать на внешние воздействия, различаться и, наоборот, усложняться при взаимодействиях, накапливать энергию, преобразовывать исходную информацию и т.д.

Обсуждаются перспективы создания такого мира и требования к методологии постановки и решения соответствующих теоретических задач и программостроения.

# **Фундаментальные связи характеристик адсорбции и хроматографии с электронным строением молекулы адсорбата**

**А. М. Долгонос**

*Институт геохимии и аналитической химии им.В.И.Вернадского РАН*

*amdolgo@mail.ru*

Развит неэмпирический молекулярно-статистический метод расчета константы Генри, использующий связи между структурными характеристиками молекул и их энергетическими, геометрическими и топологическими свойствами, проявляющимися в адсорбции. В отличие от традиционной молекулярно-статистической теории, использующей многочисленные подгоночные параметры для реализации принципа атом-атомных потенциалов, основная идея предложенного подхода заключается в понятии обобщенного заряда молекулярного фрагмента, не подчиняющегося правилу аддитивности.

На базе теории многокомпонентного электронного газа, развивающей метод Томаса-Ферми, найдена форма потенциала поля обобщенных зарядов – характеристик молекулярных фрагментов при описании межатомного взаимодействия и обоснован метод расчета константы Генри для адсорбции на однородном адсорбенте. Вычислены основные константы модели адсорбции. Новая квантово-статистическая теория адсорбции не требует подгоночных параметров.

Характеристика ван-дер-ваальсовой формы молекулы, используемая при описании адсорбции, стерический фактор, определяется с помощью топологического дескриптора - вектора длин межатомных маршрутов.

Априорный расчет адсорбции сотен органических молекул на графите дает хорошее согласие с экспериментальными данными по температурной зависимости константы Генри. Применение разработанного подхода возможно для широкого круга адсорбентов, в частности, для шероховатых адсорбентов, применяемых в газовой хроматографии. Теоретические исследования поведения молекул при адсорбции позволили обнаружить ряд тонких эффектов.

Удовлетворительная точность априорных расчетов адсорбции позволила предсказывать удерживание молекул в газовой хроматографии. Создана программа MolChrom для адекватного моделирования газовой хроматографии.

# АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ В ТЕОРИИ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

**Г. Э. Норман**

*Институт теплофизики экстремальных состояний ОИВТ РАН  
Факультет молекулярной и биологической физики МФТИ (ГУ)  
[www.ihed.ras.ru/norman](http://www.ihed.ras.ru/norman)*

Рассматривается теория метода молекулярной динамики (ММД): экспоненциальная расходимость решений уравнений Ньютона, энтропия Крылова-Колмогорова, время динамической памяти, малые, но конечные флуктуации полной энергии, стохастические свойства ММД, статистический смысл усреднения в ММД и др.

Представлены примеры моделирования как равновесных и метастабильных систем, так и релаксационных процессов. Для металлов (Cu, Al, Pb, Li, Fe) и леннард-джонсовской системы рассмотрены фазовые равновесия, границы устойчивости (спинодаль) метастабильных кристаллов и жидкостей, фазовая диаграмма в области отрицательных давлений, структура поверхности, флуктуации, гомогенная нуклеация при перегреве кристаллов, гомогенная кавитация при растяжении жидкостей, структурные превращения и разрушение кристаллических твердых тел при высокоскоростном растяжении, откольная прочность, ударные волны и др.

Рассмотрены выбор числа частиц, потенциалов межчастичного взаимодействия, ансамбля начальных неравновесных состояний, граничных условий, способов усреднения, методов диагностики и др. Обсуждаются многомасштабные (multi-scale) подходы для выхода за пределы пространственных и временных масштабов, доступных ММД.

**ОТ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ДО ЛЕКАРСТВА  
(НА ПРИМЕРЕ ДИМЕБОНА)**

**В. А. Палюлин, С.О.Бачурин, Н.С.Зефилов**

*Химический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова,*

*Институт физиологически активных веществ РАН*

Создание новых лекарственных веществ – сложный и длительный процесс, сокращение которого возможно лишь на доклинических стадиях исследований. При этом важными этапами являются поиск и оптимизация соединений-лидеров с привлечением методов исследования количественной связи между структурой соединений и их активностью (QSAR) и методов молекулярного моделирования. Комплексное применение таких методов позволяет значительно сократить временные затраты на отбор соединений-кандидатов на предклинические испытания. Наиболее же значительное сокращение сроков разработки новых лекарств может быть достигнуто, когда удастся обнаружить требуемую активность у уже применяемого по другому назначению лекарства. С этой целью при оптимизации структуры соединений-лидеров необходимо обязательно принимать во внимание и структуры известных, но применяемых по другому назначению лекарственных веществ, для которых удастся спрогнозировать требуемую активность.

В докладе детально рассматривается роль молекулярного моделирования в создании новых лекарственных препаратов.

На примере новейшего нейропротекторного препарата *димебона* (разрешенного ранее к применению в качестве антигистаминного препарата) продемонстрировано, каким образом с помощью комплекса расчетных и экспериментальных методов могут быть найдены новые уникальные свойства у уже применяемых по другому назначению лекарств.

**НОВЫЙ МЕТОД ОЦЕНКИ СТЕПЕНИ СИММЕТРИЧНОСТИ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СТРУКТУР: ИНДЕКСЫ ОТКЛОНЕНИЯ ГЕОМЕТРИИ  
ОТНОСИТЕЛЬНО ЗАДАННОЙ ГРУППЫ ПОДСТАНОВОК**

**С.С. Трач, Н.С. Зефирова**

*Химический факультет МГУ, кафедра органической химии*

В последние десятилетия резко возрос интерес исследователей к численному моделированию таких характеристик молекул, как связность, сложность, цикличность и т.п. Применительно к задачам определения степени симметрии и, особенно, хиральности наибольшую известность получил метод "свертки-развертки" Д. Авнира. В докладе проанализированы основные трудности метода Авнира и предложен гораздо более простой метод нахождения степени симметрии, основывающийся на вычислении индекса отклонения геометрии относительно заданного множества подстановок (не обязательно связанных с молекулярными симметриями). Стандартные значения новых индексов (Дельта-индексов) получаются суммированием усредненных отклонений для всех пар атомов, а парциальные и нормализованные значения получаются делением стандартных индексов соответственно на числа атомов и пар атомов. Далее, в докладе обсуждаются программа вычисления индексов и типы прикладных проблем (обусловленные выбором пространственной модели и теоретико-подстановочной конструкции). Рассматривается также зависимость степени симметрии от изменений некоторых геометрических параметров (напр., смещения атома, изменения валентного угла либо угла вращения относительно простой связи). В заключение приводятся примеры использования новых индексов для определения ближайшей точечной группы (для заданной деформированной структуры), а также перспективы применения новой методологии для оценки степени хиральности пространственных структур.

## КОМПЬЮТЕРНЫЕ МЕТОДЫ УСТАНОВЛЕНИЯ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ: ДОСТИЖЕНИЯ, ПРОБЛЕМЫ, ПЕРСПЕКТИВЫ.

М. Е. Эляшберг\*, К. А. Блинов\*, С.Г. Молодцов\*\*

\**Advanced Chemistry Development (ACD), Москва*

\*\**Новосибирский институт органической химии СО РАН*

В докладе рассматриваются итоги развития компьютерных методов установления структуры молекул по их спектрам за последние сорок лет.

**Достижения.** Разработана общая идеология построения экспертных систем (ЭС) для выявления структуры молекул по их спектрам. Сформулированы системы «аксиом», из которых выводятся структурные формулы. Показано, что практическую ценность представляют только ЭС, опирающиеся на данные двумерной ЯМР спектроскопии. Разработана система *Structure Elucidator*, способная идентифицировать крупные органические молекулы (более 100 скелетных атомов) по 2М ЯМР спектрам. В рамках этой ЭС созданы алгоритмы выявления структуры из *ограниченных* 2М ЯМР данных в присутствии «нестандартных» корреляций, противоречащих «аксиомам» системы. В частности, предложен алгоритм *нечеткой генерации структур*, позволяющий устанавливать структуру в присутствии неизвестного числа «нестандартных» корреляций неизвестной длины. Система распознает молекулы вне зависимости от их топологических и других особенностей (симметричные, ионные структуры, таутомеры и т.д.). Выбор предпочтительной структуры производится с помощью быстрых и весьма точных методов прогнозирования ЯМР спектров структур-кандидатов. Относительная стереохимия и 3М модели структур с числом стереоцентров  $n \approx 10-25$  определяются из спектров NOESY с помощью генетического алгоритма. *Structure Elucidator* используется для установления структуры новых природных соединений в ~100 организациях, находящихся во многих странах мира.

**Проблемы.** Создание методов надежной идентификации пиков в двумерных ЯМР спектрах. Преодоление комбинаторного взрыва при использовании фрагментов для выявления структуры молекул с дефицитом атомов водорода.

**Перспективы.** Авторы уверены, что в ближайшее десятилетие ЭС типа *Structure Elucidator* получат широкое распространение во всех лабораториях, занимающихся установлением структуры органических молекул.

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИЕРАРХИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ РЕШЕНИЯ QSAR ЗАДАЧ

**Артеменко А.Г., Муратов Е.Н., Волинецкая И.Л., Хромов А.И., Кузьмин В.Е.**

*Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины,  
Люстдорфская дорога 86, Одесса, 65080, Украина, +380-482-652012,  
e-mail: artanat@ukr.net*

Целью настоящей работы явилось сравнение QSAR подходов, разработанных в ФХИ им. А.В. Богатского НАНУ с наиболее популярными из существующих на сегодняшний день их зарубежных аналогов на примере ингибиторов ацетилхолинэстеразы.

Нами исследовалась способность к ингибированию ацетилхолинэстеразы ( $pIC_{50}$ ) 111 химических структур, из которых 74 составляли обучающую выборку, а 37 – тестовую. Следует отметить, что все исследуемые соединения являются структурно однородными, что облегчает процедуру совмещения молекул в решеточных методах.

Для построения статистических моделей "структура-свойство" применялся метод частичных наименьших квадратов (PLS). В настоящей работе сравнивались результирующие PLS-модели, построенные с использованием дескрипторов, генерируемых в следующих QSAR подходах: CoMFA; CoMSIA; EVA; HQSAR; Cerius 2; и разработанных нами методов решеточной модели (LM) и симплексного представления молекулярной структуры (SiRMS).

Сравнение таких статистических характеристик QSAR моделей, как коэффициент детерминации для соединений обучающей ( $R^2$ ) и тестовой выборок ( $R^2_{test}$ ); коэффициенты детерминации, вычисленные в условиях скользящего контроля ( $Q^2$ ); а также стандартные ошибки предсказания для соединений обучающей и тестовой выборок выявило преимущество разработанных нами методов над остальными. Так, например, для SiRMS  $Q^2 = 0.70-0.84$ , для LM  $Q^2 = 0.65-0.84$ , а для остальных методов  $Q^2 = 0.31-0.52$ . Интересно отметить, что одновременное использование симплексных дескрипторов и решеточных параметров иногда позволяет улучшить качество получаемых QSAR соотношений.

## **НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ В ПРИМЕНЕНИИ ИСКУССТВЕННЫХ НЕЙРОННЫХ СЕТЕЙ В МОЛЕКУЛЯРНОМ МОДЕЛИРОВАНИИ**

**Баскин И.И., Жохова Н.И., Карпов П.В., Кравцов А.А., Курило М.В.,**

**Палюлин В.А., Зефирова Н.С.**

*Химический факультет Московского государственного университета*

*им. М. В. Ломоносова*

Современный этап развития теоретической химии характеризуется широким внедрением методов химической информатики [1, 2], в основе которых лежат современные достижения вычислительной математики в области искусственного интеллекта и теории машинного обучения. В докладе приведен обзор последних достижений авторов а также основных направлений ведущихся работ в области применения методологии искусственных нейронных сетей для прогнозирования физико-химических свойств органических соединений, констант комплексообразования и констант скоростей органических реакций. Особое внимание уделено следующим направлениям: количественные корреляции структура-условия-свойства, комби-модели и QSARомика, бимолекулярный QSPR (на примере прогнозирования взаимной растворимости органических соединений, а также констант комплексообразования), мультимолекулярный QSPR (на примере прогнозирования константы скорости реакции нуклеофильного замещения), иерархический QSPR (на примере прогнозирования коэффициента адсорбции органических веществ в почву из водного раствора), новые перспективные архитектуры нейронных сетей, мультиобъектный QSAR/QSPR, проблема интеграции знаний и моделей, основанных на данных, основные направления основанного на графах «бездескрипторного» QSAR/QSPR (нейросетевое и основанные на графовых ядрах), а также перспективы применения ядерных регрессионных и классификационных методов в QSAR/QSPR.

[1] Chemoinformatics. A Textbook. / Gasteiger, J., Engel, T. (eds.), Wiley-VCH: Weinheim, 2003.

[2] Handbook of Chemoinformatics / Gasteiger, J. (ed.), Wiley-VCH: Weinheim, 2003.

## ПРЕДСКАЗАНИЕ СПЕКТРОВ ЯМР В ЭКСПЕРТНОЙ СИСТЕМЕ STRUCTURE ELUCIDATOR

К. А. Блинов, Е. Д. Смурный, Т. С. Чуранова, М. Е. Эляшберг

*Advanced Chemistry Development (ACD)*

Результатом применения экспертной системы для установления структуры молекул по их спектрам является получение набора структур, удовлетворяющих всем ограничениям, вытекающим из спектральных данных и априорной информации. Выбор предпочтительной структуры производится на основании расчета ЯМР спектров всех предполагаемых структур. Предпочтительной считается структура, для которой расчетный спектр ближе всего к экспериментальному.

Очевидно, чем жестче налагаемые ограничения, тем меньше размеры ответного файла. Однако ужесточение ограничений ведет к повышению риска потерять правильную структуру. Поэтому для повышения надежности решения структурной задачи представляется наиболее практичным использовать мягкие ограничения, а проблему неизбежного возрастания ответного файла решить за счет существенного ускорения алгоритмов расчета ЯМР спектров.

В докладе описываются разработанные авторами алгоритмы быстрого расчета  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{15}\text{N}$  ЯМР спектров органических молекул двумя способами: методом инкрементов (полученных с использованием линейной регрессии) и с использованием искусственных нейронных сетей. Описана зависимость точности и скорости предсказания от выбранной модели описания химической структуры. Показано, что при оптимальной модели описания структуры оба упомянутых метода дают примерно одинаковую точность предсказания. Достигнутая скорость расчета  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектров составляет 6000-8000 химических сдвигов в секунду при среднем отклонении рассчитанного сдвига 1.6-1.8 мд (для спектров  $^{13}\text{C}$ ). Приводятся результаты эффективного использования этих алгоритмов в рамках экспертной системы Structure Elucidator для установления структуры сложных природных соединений по двумерным ЯМР спектрам.

**КВАНТОВО-ТОПОЛОГИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ  
НЕКОВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ВО ВТОРИЧНЫХ  
СТРУКТУРАХ ОЛИГО- И ПОЛИАЛАНИНОВ**

**М.В. Венер, А.Н. Егорова, Д.П. Фомин, В.Г. Цирельсон**

*РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*

В рамках квантово-топологической теории Бейдера [1] выявлены и количественно охарактеризованы (метод Кона-Шэма, уровень расчета V3LYP/6-31+G\*\*), как известные ранее, так и «дополнительные» нековалентные (по типу замкнутых оболочек) межатомные взаимодействия во вторичных структурах олиго- ( $\gamma$ - и  $\beta$ -петели) и полиаланинов ( $\beta$ -складчатые листы и  $\alpha$ -спирали). Строение  $\gamma$ - и  $\beta$ -петель получено в результате полной оптимизации геометрических параметров в приближении V3LYP/6-31+G\*\*. Пространственное строение  $\beta$ -складчатых листов и  $\alpha$ -спирали полиаланина бралось из литературных данных (расчеты методами функционала плотности с периодическими граничными условиями). Показано, что структуры  $\gamma$ - и  $\beta$ -петель, отвечающие локальным минимумам на поверхности потенциальной энергии, стабилизируются набором водородных связей, образуемых атомами различного типа, а также слабыми взаимодействиями Н...Н типа. Установлены ранее не отмечавшиеся «дополнительные» взаимодействия, которые стабилизируют структуры  $\beta$ -складчатых листов. В параллельных  $\beta$ -складчатых листах это водородные связи Н-Н...О внутри цепи между смежными Н-Н и О=С группами. В антипараллельных  $\beta$ -складчатых листах это слабые взаимодействия  $C^{\beta}$ -Н...Н- $\beta$ С между боковыми цепями. В  $\alpha$ -спирали, образованной полиаланином, выявлено дополнительное слабое взаимодействие групп  $C=O$  в положении  $i$  с группой Н- $C^{\beta}$  в положении  $i + 3$ , которое обычно не учитывается при моделировании пространственного строения  $\alpha$ -спиралей с использованием классических силовых полей.

Работа выполнена при поддержке Федерального Агентства по образованию РФ (Программа «Развитие научного потенциала высшей школы, 2006-2008 годы», грант 2.1.1.5051) и РФФИ (грант 07-03-00702).

Литература.

1. Бейдер Р. Атомы в молекулах. М.: Мир, 2001, 532 с.

## МОДЕЛИ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА МОЛЕКУЛ

А. В. Дзябченко

*Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я.Карпова*

Описание молекулярного электростатического потенциала (МЭП) является ключевым моментом при подборе потенциала межмолекулярного взаимодействия. В работе представлены результаты аппроксимации трехмерных распределений МЭП, полученных расчетом изолированной молекулы неэмпирическим методом МО ЛКАО, аналитическими потенциалами атомных зарядов (АЗ), реальных диполей (РД) и атомных мультиполей (АМ) до квадрупольно включительно. Потенциал РД создается парами точечных зарядов противоположного знака, поиск их расположения в объеме молекулы входит в задачу аппроксимации. Инструментом решения задачи аппроксимации МЭП является разработанная нами программа FitMEP, оптимизирующая параметры моделей с учетом симметрии молекулы. В расчете все точки пространства внутри ван-дер-ваальсовой оболочки молекулы из рассмотрения исключали. На примере HF, CO, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, формальдегида, метанола, формамида, ряда циклических и каркасных алканов, этилена, бензола, бифенила и фуллерена C<sub>60</sub> показано, что с потенциалами РД и АМ среднеквадратичная погрешность аппроксимации МЭП ( $R$ ) уменьшается на один - два порядка по сравнению с потенциалом АЗ. Для

Модель	$\Delta V_{\max}$ , ккал/моль	$R$ , ккал/моль	$R_{\text{отн}}$ , %
Заряды Малликена	1.87	0.334	205
Уточненные заряды атомов	0.96	0.151	93
Реальные диполи (6 пар зарядов)	0.04	0.002	1
Атомные мультиполи	0.01	0.0005	0,3

примера в таблице сопоставлены характеристики качества подгонки МЭП этана, рассчитанного методом Хартри-Фока в базисе АО 6-31G(d,p). Заметим, что, несколько уступая модели АМ в качестве подгонки, потенциал РД вместе с тем принципиально выигрывает в простоте и компактности, причем его применение в расчетах потенциальной энергии не потребует изменения кода для большинства распространенных программ. Для некоторых молекул изученного ряда (вода, бензол, бифенил, C<sub>60</sub>) полученные модели МЭП с успехом апробированы в расчетах кристаллической упаковки.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ 05-03-32808.

## ВОЗБУЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ В РЕАКЦИИ ПЕРЕНОСА ВОДОРОДА

К.К.Калниньш

*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург*

По данным пико- и фемтосекундной спектроскопии с временным разрешением, фотоперенос водорода в элементарном акте реакции распадается на последовательные стадии переноса электрона и протона. Значительные трудности представляет объяснение механизма реакции термопереноса водорода, которая в растворе обычно протекает легко с низкими энергиями активации  $E_a$  при обычных условиях. В докладе высказывается предположение о том, что термохимическая реакция протекает через электронно-возбужденное состояние донорно-акцепторного комплекса реагентов [1]. Для кристаллических комплексов между хинонами и гидрохинонами (хингидронов) ранее получены большие величины  $E_a$  1.5–2 эВ, близкие к энергиям оптических переходов с переносом заряда. Обосновывается идея о том, что в основе реакции термопереноса водорода лежит электронно-протонный эффект [2].

С помощью квантово-химического моделирования получены низкие, вблизи нулевых значений энергии активации реакции переноса водорода в хингидронах, протекающей через электронно-возбужденное состояние. Согласно эксперименту, в системе гидрохинон – хинон реакция переноса водорода в растворе и кристалле протекает в направлении уменьшения разности между потенциалом ионизации донора электрона (гидрохинона) и сродством к электрону акцептора электрона (хинона). Эти опытные данные подтверждены неэмпирическим (RHF,ROHF/DH) квантово-химическим расчетом, который приводит к небольшим величинам энергии активации и теплоты реакции, не превышающим по абсолютной величине 5 ккал/моль. Приведены структурные и электронные характеристики промежуточных радикальных частиц в активной стадии реакции.

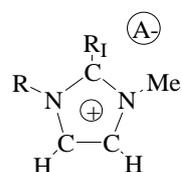
[1]. К.К.Калниньш. Электронное возбуждение в химии. СПб: Изд. Центр СПГУТД. 1998. 324 с. [2]. К.К.Калниньш. Электронно-протонный эффект в химии катализа // Ж. Прикл. Химии. 2005. Т. 78. Вып. 11. С. 1761-1779.

# СВЯЗЬ МЕЖДУ КОЛЕБАТЕЛЬНЫМИ ПАРАМЕТРАМИ И ТЕМПЕРАТУРАМИ ПЛАВЛЕНИЯ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

**С. А. Кацюба, Е. Е. Зверева**

*ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН*

Сопоставляя колебательные спектры, рассчитанные в рамках DFT для возможных вариантов структуры ряда ионных жидкостей (ИЖ) (Рис. 1), с экспериментальными спектрограммами, мы обнаружили, что (i) используемая теоретическая модель корректно описывает поверхность потенциальной энергии (ППЭ) изучаемых систем; (ii) противоионы в этих ИЖ ассоциированы преимущественно попарно; (iii) их колебания практически не смешиваются. Это позволяет рассматривать данные ИЖ как ансамбли двухатомных ангармонических осцилляторов, состоящих из пар «катион-анион». Если  $\alpha = (\partial^2 V / \partial x^2)_0$  – коэффициент упругости, а  $\beta = (\partial^3 V / \partial x^3)_0$  – коэффициент ангармонизма такого осциллятора, то температура ( $T_{пл}$ ), при которой рассматриваемая система теряет устойчивость, т.е. «плавится», должна быть пропорциональна величине  $\alpha^3/\beta^2$  [см. А.А.Аскадский, Ю.И.Матвеев, Г.Л.Слонимский, В.В.Коршак. ДАН, 1978, т.238, 592]. Чтобы оценить  $\alpha^3/\beta^2$ , мы аппроксимировали ППЭ ионной пары вблизи минимума полиномом третьей степени  $E=A+BR+CR^2+DR^3$ , в котором  $C$  соответствует  $\alpha/2$ , а  $D$  –  $\beta/3$ . Вычисленные в рамках такой упрощенной модели квазиупругие характеристики отдельных ионных пар  $\alpha^3/\beta^2$  качественно соответствуют экспериментально наблюдаемой тенденции для  $T_{пл}$  соответствующих ИЖ (рис. 1).



- 1 R=Et, R<sub>I</sub>=H, A=PF<sub>6</sub>
- 2 R=Et, R<sub>I</sub>=H, A=BF<sub>4</sub>
- 3 R=Pr, R<sub>I</sub>=H, A=BF<sub>4</sub>
- 4 R=Me, R<sub>I</sub>=H, A=BF<sub>4</sub>
- 5 R=Allyl, R<sub>I</sub>=H, A=BF<sub>4</sub>
- 6 R=Et, R<sub>I</sub>=Me, A=BF<sub>4</sub>

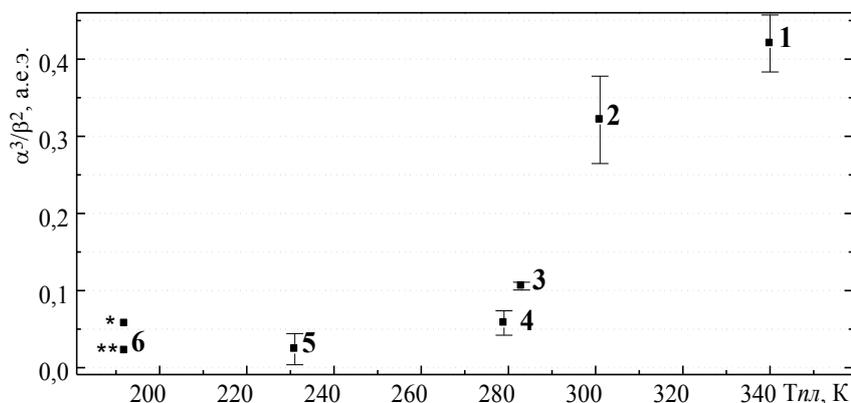


Рис. 1. Исследуемые ионные жидкости и корреляция вычисленного параметра  $\alpha^3/\beta^2$  с наблюдаемыми температурами плавления.

Работа поддержана грантом РФФИ.

**НОВЫЕ СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ  
СИМБИОЗА МОДЕЛЕЙ ИНФОРМАЦИОННОГО ПОЛЯ И  
СИМПЛЕКСНОГО ПРЕДСТАВЛЕНИЯ МОЛЕКУЛ.**

**Кузьмин В. Е., Огниченко Л. Н., Артеменко А. Г.**

*Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины,  
Одесса 65080, Люстдорфская дорога 86, тел.: +380487225127,  
e-mail: victor@2good.org*

Разработана схема генерации новых структурных параметров – молекулярных симплексов, взвешенных на основе параметров информационного поля.

Модель информационного поля [1] с формальных позиций описывает ситуацию, когда объект структурирует окружающее его пространство, т. е. генерирует в нем информацию. Информационное поле сложного объекта (молекулы) является суперпозицией соответствующих информационных полей элементов (атомов) этого объекта. Используя какое-либо свойство элементов, можно построить взвешенные информационные поля. В рамках концепции информационного поля каждый атом «чувствует» информационное влияние всех остальных атомов молекулы. Характер такого влияния зависит, как от свойств атомов, положенных в основу построения информационного поля, так и от их взаимного положения. Из анализа различных модельных систем удалось выявить некоторые особенности взаимного влияния атомов, определяемые их природой, а также топологией и геометрией молекулы.

В симплексном представлении молекулярной структуры молекула представляется как система различных симплексных дескрипторов (четырёхатомных фрагментов фиксированного состава, структуры, хиральности и симметрии). Наряду с дескрипторным и физико-химическим структурными описаниями молекулярных симплексов предложено информационное описание, когда для дифференциации атомов в симплексах используются потенциалы информационных полей на атомах, взвешенные по различным атомным свойствам (заряд, липофильность, рефракция и т.д.).

Возможности и преимущества применения таких параметров продемонстрированы на примере решения различных задач QSAR.

1. V.E. Kuz'min, L.N. Ognichenko, A.G. Artemenko//J.Mol.Mod.-2001.-№ 7, p. 278-285.

## ДИЗАЙН БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА MFTA И КОМПЬЮТЕРНОЙ ГЕНЕРАЦИИ СТРУКТУР

**А.А. Мельников, Е.В. Радченко, В.А. Палюлин, Н.С. Зефирова**

*Институт физиологически активных веществ РАН,  
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*

Разработан программный комплекс для дизайна новых соединений с заданной биологической активностью. На первом этапе формируется выборка соединений с экспериментальными данными о биологической активности. Для этих соединений с помощью метода анализа топологии молекулярного поля (MFTA, Molecular Field Topology Analysis) строится QSAR-модель. Основой этой модели является молекулярный суперграф (такой, что молекулярный граф любой структуры из обучающей выборки является его подграфом). В дальнейшем для прогноза активности некоторого соединения его молекулярный граф накладывается на суперграф, и вычисляются значения дескрипторов. На втором этапе QSAR-модель загружается в программу-генератор. Особенности MFTA-моделей не позволяют использовать совместно с ними имеющиеся структурные генераторы. Поэтому нами был разработан специализированный генератор, который формирует молекулярные графы, являющиеся подграфами MFTA-суперграфа. В задании на генерацию с целью предотвращения формирования нежелательных структур могут быть заданы такие ограничения как количество замещенных позиций центрального фрагмента, перечень запрещенных фрагментов, максимальная и минимальная молекулярная масса. В детерминированном режиме генерации программа формирует все структуры, которые удовлетворяют требованиям задания на генерацию, а в стохастическом режиме генерации - лишь некоторое репрезентативное подмножество множества всех допустимых структур. Полученные в результате генерации структуры передаются в программу MFTA, где прогнозируется их биологическая активность с помощью QSAR-модели.

Испытания данного программного комплекса показали, что предлагаемый подход позволяет найти соединения, для которых прогнозируется более высокая биологическая активность по сравнению с соединениями из обучающей выборки.

# ЭФФЕКТИВНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОГРАНИЧЕНИЙ ПРИ ГЕНЕРАЦИИ СТРУКТУР В ЭКСПЕРТНОЙ СИСТЕМЕ ПО 2М ЯМР ДАНЫМ

**С. Г. Молодцов<sup>\*</sup>, К. А. Блинов<sup>\*\*</sup>, М. Е. Эляшберг<sup>\*\*</sup>**

<sup>\*</sup>Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,

<sup>\*\*</sup>*Advanced Chemistry Development (ACD), Москва*

Задача установления структуры молекул с помощью экспертной системы (ЭС) сводится к наложению структурных ограничений. В результате выделяется одна или несколько структур из очень большого, но конечного числа теоретически возможных изомеров. Ограничения накладываются либо в процессе генерации структур, либо при их фильтрации. Очевидно, наиболее эффективным является первый способ, так как он ведет к подавлению генерации «лишних» структур и сокращению времени генерации. Главным источником структурных ограничений являются 1М (<sup>13</sup>С и <sup>1</sup>Н) и 2М ЯМР спектры.

Известно, что по числу сигналов в спектре ЯМР <sup>13</sup>С может быть установлено наличие симметрии в исследуемой молекуле. Наши исследования показали, что учет этого ограничения при генерации симметричных структур по данным 2М ЯМР спектров требует значительного усовершенствования алгоритма генерации. Ранее в литературе этот вопрос не рассматривался.

По мультиплетностям сигналов в ЯМР <sup>1</sup>Н спектрах можно определить число атомов водорода во второй сфере окружения соответствующих скелетных атомов. Исходя из природы исследуемого соединения, нередко возникает необходимость введения ограничений на размеры и состав циклов в структурах.

В докладе излагаются алгоритмы учета указанных структурных ограничений в процессе генерации структур по данным 2М ЯМР спектроскопии. Обсуждается использование данных алгоритмов в рамках ЭС *StrucEluc* [1]. Приводятся примеры применения ограничений для установления структуры сложных молекул природных соединений. Показана высокая эффективность разработанных алгоритмов.

1. M.E. Elyashberg, K.A. Blinov, A.J. Williams, S.G. Molodtsov, G.E. Martin,  
*J. Chem. Inf. Model.* 46, 1643-1656 (2006)

**КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД К ИССЛЕДОВАНИЮ МЕХАНИЗМОВ  
КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ НА ПРИМЕРЕ  
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ СОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ С  
ДИХЛОРИДОМ ПАЛЛАДИЯ**

**Т.А. Морозова, А.В. Крылов, В.Р. Флид, А.П. Белов**

*Московская государственная академия тонкой химической технологии  
им. М. В. Ломоносова*

В последние годы квантово-химические расчеты становятся доступны все более широкому кругу исследователей. Общепринятым является подход, при котором экспериментальные результаты подтверждаются расчетными, и наоборот. Настоящая работа посвящена изучению механизма комплексообразования сорбиновой кислоты с дихлоридом палладия с использованием теоретических и экспериментальных методов, сочетающихся в рамках единой стратегии исследования. Расчеты выполнены методом DFT/PBE.

На первом этапе квантово-химически были предсказаны принципиальная возможность получения гидроксилсодержащего  $\eta^3$ -аллильного комплекса палладия на основе сорбиновой кислоты и образование не более двух из восьми возможных изомеров. Затем комплекс предсказанного строения был синтезирован из сорбиновой кислоты и  $\text{PdCl}_2$  и спектрально охарактеризован. Было обнаружено, что комплекс образуется в виде единственного изомера.

Для выявления причин специфичного протекания реакции было проведено ее квантово-химическое моделирование, направленное на поиск возможных каналов реакции, приводящих к изомеру, обнаруженному экспериментально. В результате был сформирован ряд предполагаемых реакционных схем, которые были проанализированы в квазиравновесном приближении. Это позволило при проведении дискриминирующих кинетических экспериментов ограничиться определением порядков по реагентам прямой (образование комплекса) и обратной (его протодеметаллирование) реакций.

Таким образом, найдена единая реакционная схема, в рамках которой интерпретирована вся совокупность результатов теоретических и экспериментальных исследований.

**ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ПИГМЕНТНЫХ СИСТЕМ, МОДЕЛИРУЮЩИХ  
ФОТОСИНТЕЗ**

**И.А. Наговицын<sup>1</sup>, Д.Ю. Щербаков<sup>2</sup>, Г.К. Чудинова<sup>1</sup>, В.В. Савранский<sup>1</sup>,  
Г.В. Ионов<sup>3</sup>, Ф.А. Сапожников<sup>3</sup>, Н.А. Смирнов<sup>3</sup>, Г.В. Синько<sup>3</sup>,  
Г.Г. Комиссаров<sup>2</sup>.**

*1- Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН; 2- Институт Химической Физики им. Н.Н. Семенова РАН; 3- Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский НИИ технической физики им. акад. И.Е. Забабахина*

Исследовано взаимодействие хлорофилла а (ХЛ) и мезотетрафенилпорфирина (ТФП) с  $\beta$ -каротином (КН) в пленках Ленгмюра-Шефера и в комплексе с бычьим сывороточным альбумином (БСА) в водном растворе. Установлено увеличение фотопотенциала в фотоэлектрохимической ячейке в пленках смеси при мольном соотношении ТФП:КН и ХЛ:КН равном 1:4 по сравнению с величинами фотопотенциалов однокомпонентных пленок [1,2].

Обнаружена флуоресценция КН в ленгмюровских пленках и в комплексе с БСА в растворе. Максимумы полос флуоресценции пленок КН расположены в области 576 и 690 нм, а комплексов БСА(КН) - в области 684 нм. Существенно то, что обнаруженная полоса флуоресценции комплекса БСА(КН) в значительной степени перекрывается с полосой флуоресценции комплексов БСА(ХЛ) ( $\lambda_{\text{max}}=690$  нм). Полученные результаты позволяют предположить наличие собственной флуоресценции каротиноидов в природной фотосинтетической мембране.

Проведены квантово-механические расчеты пространственной структуры изолированных молекул ХЛ, феофитина, КН, ТФП. Для этих молекул рассчитаны энергии одночастичных состояний электронов, и определена пространственная локализация наиболее слабо связанного электрона.

Работа поддержана РФФИ №0403-32890а, научной школой Г/К 02.445.11.7429, проектом МНТЦ №2876.

1. Наговицын И.А., Чудинова Г.К., Комиссаров Г.Г. // ДАН, 2002, т. 382, с. 115.
2. Наговицын И.А., Чудинова Г.К., Щербаков Д.Ю., Савранский В.В., Комиссаров Г.Г. // Краткие сообщения по физике ФИАН, 2005, №4, с 15-25.

# МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ФЕРМЕНТАТИВНЫХ РЕАКЦИЙ ГИДРОЛИЗА НУКЛЕОЗИДТРИФОСФАТОВ

А.В. Немухин, Б.Л. Григоренко, М.С. Шадрина

*Химический факультет Московского государственного университета*

*им. М.В.Ломоносова*

В работе приводятся результаты моделирования механизмов реакций ферментативного гидролиза нуклеозидтрифосфатов, прежде всего, гуанозинтрифосфата (ГТФ) и аденозинтрифосфата (АТФ), с использованием методов молекулярной динамики и комбинированных приближений квантовой и молекулярной механики (КМ/ММ). Гидролиз нуклеозидтрифосфатов представляет важнейшие реакции биохимии, ответственные, в частности, за преобразование энергии (АТФ) и передачу сигналов (ГТФ) в живых системах. Несмотря на значимость реакции гидролиза нуклеозидтрифосфата (NTP)



приводящей к образованию нуклеозиддифосфата (NDP) и неорганического фосфата (P<sub>i</sub>), механизм этой важнейшей реакции остается предметом острых дискуссий. Проблемным является отнесение механизма к диссоциативному или ассоциативному типу, различающихся конфигурацией переходного состояния лимитирующей стадии. Основное внимание уделено расчетам методами КМ/ММ энергетических профилей реакций с учетом молекулярного окружения белковой матрицы на пути от фермент-субстратных комплексов до продуктов гидролиза. Согласно этому направлению молекулярного моделирования энергии и силы, действующие на атомы в выделенной центральной части системы, рассчитываются по уравнениям квантовой механики, в то время как частицы окружения, взаимодействующие с атомами реакционного центра, описываются уравнениями классической молекулярной механики.

Исследования по данной тематике выполнены при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 07-03-00060).

**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ И КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ВЫЧИСЛЕНИЕ  
ЭНЕРГИИ ДИССОЦИАЦИИ СВЯЗЕЙ СН ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫХ  
АЛКАНОВ, АЛКЕНОВ И АРЕНОВ**

**А.И. Павлючко, Е.В. Васильев**

*Волгоградский Государственный Технический Университет*

С помощью спектроскопического и квантово-химического методов определена энергия диссоциации связей СН в галогенпроизводных алканов, алкенов и аренов. Полученные данные позволили выявить закономерности изменения энергии диссоциации связи СН в галогенсодержащих углеводородах.

Во всех случаях замещение атома Н на Hal приводит к увеличению спектроскопической энергии диссоциации (здесь и далее  $D^S_{CH}$ ) для связей СН, входящих в замещаемую группу. Величина этого увеличения зависит от природы группы, в которую входит замещаемый атом Н.

Увеличение  $D^S_{CH}$  для связей СН, входящих в замещаемую группу, зависит от числа замещений в этой группе. Следующее замещение в среднем приводит к 75% росту величины увеличения  $D^S_{CH}$  при первом замещении.

Замещение атома Н на атомы F и Cl практически не приводит к изменению  $D^S_{CH}$  для связей СН, входящих в группу, связанную С-С связью с замещаемой группой. При бромировании в этом случае наблюдаются небольшие изменения. При галогенировании велико дальнейшее влияние на  $D^S_{CH}$  для связей СН, входящих в группу, связанную кратной С=С связью с замещаемой группой. Для ароматического кольца величина этого дальнего влияния имеет промежуточное значение, пропорциональное кратности связи.

Квантово-химические вычисления энергии диссоциации СН связей ( $D^Q_{CH}$ ) дают внутренне противоречивые результаты. С одной стороны, вычисления, проводимые для основного состояния, свидетельствуют об увеличении  $D^Q_{CH}$ . В частности, наблюдается сокращение длин связей СН и увеличение их жесткостей. С другой стороны, наблюдается уменьшение величины  $D^Q_{CH}$ , вычисляемой по разности энергии молекулы и радикалов, образующихся при ее диссоциации.

**Работа поддержана грантом РФФИ N 05-03-32017.**

## **ИНФОРМАЦИОННАЯ МОДЕЛЬ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛЫ: ВЗГЛЯД ХИМИКА, СПЕКТРОСКОПИСТА, МАТЕМАТИКА**

**В. Н. Пиотгух-Пелецкий**

*Новосибирский институт органической химии им. Н.Н.Ворожцова СО РАН*

Рассматриваются базовые для задач химической информатики аспекты информационной ёмкости структуры молекул органических соединений с точки зрения задач, актуальных для органической химии, аналитических приложений молекулярной спектроскопии, теории графов. Обсуждаются также проблемные аспекты, связанные с информационной обеспеченностью выводов и корректностью статистических обобщений в задачах типа «структура-свойство» для подмножеств структурно родственных соединений. В качестве основы для оценки информационной ёмкости структуры органических соединений используется совокупность метода обработки информации и оценки мощности множества структур, релевантных решаемой задаче. На примерах из области изучения взаимосвязи «структура-свойство» и задач аналитической химии органических соединений демонстрируются приложения оценок информационной ёмкости структуры молекул. В частности, на основе информационного подхода к оценке сложности структурной формулы органического соединения и оценке информационной «ёмкости» соответствующего спектра демонстрируется возможность формулирования границ применимости конкретных спектральных методов при установлении строения органических соединений, а также оценки применимости совокупности нескольких методов молекулярной спектроскопии для решения задач аналитической химии органических соединений. Обсуждаются вопросы применимости данного подхода к решению других задач манипулирования структурной химической информацией.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 04-03-32374).

## **ОТБОР ПЕРЕМЕННЫХ В QSAR МОДЕЛЯХ ДЛЯ ЛЕКАРСТВЕННОЙ АКТИВНОСТИ.**

**Цыганкова И.Г.**

*Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН*

В корреляционном моделировании, к настоящему времени разработано и применяется огромное множество дескрипторов молекулярной структуры (Todeschini R. Consonni V. The Handbook of Molecular Descriptors. In The Series of Methods and Principles in Medicinal Chemistry. Mannhold R., Kubinyi H., Timmerman H. Eds. Wiley-VCH: New York, 2000 V. 11, p.680.) И при формальном моделировании и при поиске содержательных моделей приходится проводить отбор дескрипторов, предназначенных для использования в качестве переменных корреляционного соотношения. В первом случае отбор переменных необходим с математической точки зрения для уменьшения размерности задачи и преодоления возможной множественной корреляции среди переменных. Во втором случае отбор переменных может оказать решающее влияние на интерпретацию результирующей модели и действовать приходится, опираясь на методы математической статистики, но исходя из предполагаемого механизма проявления активности. В докладе будут продемонстрированы примеры построения корреляционных моделей, с использованием фрагментных дескрипторов молекулярной структуры, для лекарственной активности, сочетающие математические методы и исследовательскую интуицию и здравый смысл. Будет представлено сравнение традиционных подходов (метода пошаговой регрессии, метода выбора «наилучшего подмножества» предикторов) с новыми предложениями в этой области (generalized simulated annealing, Guha R., Jurs P. //J. Chem.Inf. Model.2005. V. 45. N 3. P. 800-806; “LASSO”, Baumann K. //QSAR & Comb. Sci. 2005. V.24. N. 9. P. 1033-1046).

## ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ АТОМНЫЕ ЗАРЯДЫ: ПОДХОДЫ К ПОСТРОЕНИЮ СХЕМ РАСЧЕТА

**Д. А. Шульга, А. А. Олиференко, В. А. Палюлин, Н. С. Зефирова**

*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова*

Электростатическое взаимодействие составляет значительную часть межмолекулярных сил. Для адекватного и экономичного описания этого взаимодействия в рамках силовых полей молекулярной механики используются атомные заряды, получаемые различными способами. Для получения качественно и количественно верных результатов в таких активно исследующих конформационное пространство приложениях, как молекулярная динамика, метод Монте-Карло и конформационный поиск необходимы заряды, учитывающие естественную симметрию молекулы – топологию химических связей. В работе рассматриваются возможные пути к получению эмпирических схем расчета зарядов, отражающих топологию молекулярной структуры. Начиная с построения базовой модели системы, проанализированы два основных способа учета топологической симметрии для атомных зарядов: а) динамическое выравнивание электроотрицательностей (ЭО) и б) поиск зарядов, минимизирующих топологически симметричную функцию энергии системы.

Проведены аналогии с известными моделями, основанными на принципе выравнивания ЭО. На основании динамического подхода получена новая теоретическая интерпретация шага выравнивания ЭО в зарядовых методах, разработанных ранее [1, 2], для которых уже была продемонстрирована пригодность для практического молекулярного моделирования [3]. Рассмотренные подходы позволяют рационально классифицировать имеющиеся и конструировать быстрые и адекватные новые эмпирические зарядовые схемы.

### **Литература**

1. Oliferenko A.A., Palyulin V.A., Pisarev S.A., Neiman A.V., Zefirov N.S. // *J. Phys. Org. Chem.*, 2001, **14**, 355-369.
2. Олиференко А.А., Палюлин В.А., Зефирова Н.С. // ДАН, 1999, **368**, № 1, 63-67.
3. Шульга Д.А., Олиференко А.А., Писарев С.А., Палюлин В.А., Зефирова Н.С. // ДАН, 2006, **408**, № 3, 340-343.

**СОЗДАНИЕ АНАЛОГОВ ТЕТРАПЕПТИДА ССК-4 НА ОСНОВЕ  
МОЛЕКУЛЯРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С  
АКТИВНЫМ ЦЕНТРОМ ССК<sub>2</sub> РЕЦЕПТОРА**

**С.В. Шульгин, П.Е. Кузнецов, Н.Б. Кузнецова, А.В. Шантроха, Е.Н. Дубас**

*Саратовский Государственный Университет им. Н.Г. Чернышевского*

С помощью методов молекулярного моделирования и квантово-химических расчётов в программе Nucleus Chem 7.1, по частичным экспериментальным данным получены равновесные конформации двух внеклеточных петель рецептора холецистокинин-2 (ССК<sub>2</sub>), сконструирована модель пространственной структуры комплекса активного центра ССК<sub>2</sub> рецептора, состоящего из трёх внеклеточных петель, с лигандом тетрапептидом ССК-4 (Trp-Met-Asp-Phe-NH<sub>2</sub>). Используя полученную модель, были рассмотрены энергетические аспекты механизма лиганд-рецепторного взаимодействия. С учётом чего, в результате квантово-химических расчётов обнаружен одновременный перенос протона и электронной плотности с лиганда ССК-4 на аминокислоты рецептора ССК<sub>2</sub>.

Полученная модель использовалась в качестве инструмента для теоретического определения относительной силы связывания с рецептором ССК<sub>2</sub> известных и конструируемых новых аналогов тетрапептида ССК-4, а также для исследования их различных молекулярных и энергетических характеристик. В результате чего создана база данных аналогов ССК-4, выявлены количественные соотношения структура-активность и структура-фармакологический профиль для таких аналогов.

На основании полученных данных, был синтезирован набор перспективных новых аналогов ССК-4. На опытных животных проведена проверка фармакологического действия новых соединений. В итоге получено действительное соответствие теоретических и экспериментальных результатов. В сравнении с нативным ССК-4, полученные новые соединения аналоги обладают повышенной анксиогенной активностью в восьмикратно, четырехкратно и трехкратно меньших дозах.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ  
2-, 3-, 4-БИФЕНИЛМЕТАНОЛОВ МЕТОДОМ ТЕОРИИ  
ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ**

**Л.М. Бабков<sup>1</sup>, Я. Баран<sup>2</sup>, Н.А. Давыдова<sup>3</sup>, К.Е. Успенский<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> - *Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, ул.*

*Московская, 155, 410012, Саратов, Россия. E-mail: babkov@sgu.ru*

<sup>2</sup> - *Институт низких температур и структурных исследований ПАН, Вроцлав,*

*Польша*

<sup>3</sup> - *Институт физики НАН, Киев, Украина*

По экспериментальным ИК спектрам твердокристаллических (ТК) образцов 2-, 3- и 4-бифенилметанолов (2-, 3-, и 4БФМ), измеренным при комнатной температуре, 2БФМ в стеклофазе установлено наличие в них водородной связи. Методом теории функционала плотности (B3LYP/6-31G\*) рассчитаны энергии, структуры, дипольные моменты, поляризуемости, частоты нормальных колебаний в гармоническом приближении и интенсивности в колебательных спектрах молекул 2-, 3- и 4БФМ и фрагментов их Н-комплексов, которые могут реализовываться в различных фазовых состояниях. На основе анализа результатов моделирования и экспериментальных спектров выяснено влияние положения группы метанола в молекулах на колебательные спектры, строение молекулярных систем, обусловленное образованием в них водородной связи, и проявление ее в спектрах ТК образцов 2-, 3- и 4БФМ и 2БФМ в различных фазовых состояниях. 2БФМ. Теоретически обоснована структура реализующихся в ТК состояниях 2БФМ двух различных полиморфных модификаций: нестабильной моноклинной, состоящей из цепочечных Н-ассоциатов, при этом каждая из четырех молекул элементарной ячейки является звеном своей цепочки, и стабильной триклинной, в которой четыре молекулы 2БФМ элементарной ячейки с помощью Н-связи объединены в циклические тетрамеры. ТК образцы 3- и 4-бифенилметанолов состоят из цепочечных Н-ассоциатов. В стеклообразном образце 2БФМ наряду с тетрамерами присутствуют димеры и цепочечные ассоциаты.

**КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И МОДЕЛИ СТРУКТУРЫ  
ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ  
НАНОСИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА**

**Л.М. Бабков<sup>1</sup>, Т.В. Безродная<sup>2</sup>, Г.А. Пучковская<sup>2</sup>, К.Е. Успенский<sup>1</sup>,  
**В.В. Шимановская<sup>2</sup>****

<sup>1</sup> - *Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, ул.  
Московская, 155, 410012, Саратов, Россия*

*E-mail: babkov@sgu.ru*

<sup>2</sup> - *Институт Физики НАН Украины, Киев, Украина*

Анализ колебательных спектров гетерогенных двухкомпонентных систем, представляющих собой твердые смеси нанокристаллитов диоксида титана (TiO<sub>2</sub>), с бензофеноном (БФ) или 4-пентил-4'-цианобифенилом (5ЦБ), измеренных при комнатной температуре, указывает на образование в образцах водородной связи с участием воды, адсорбированной поверхностью нанокристаллитов TiO<sub>2</sub>.

Проведено моделирование структуры и колебательных спектров свободных молекул БФ, 5ЦБ, H<sub>2</sub>O и Н-комплексов, образующихся в приповерхностных слоях частиц TiO<sub>2</sub> исследуемых двухкомпонентных систем: ≡Ti-OH.....OH<sub>2</sub>, НОН.....БФ, ≡Ti-OH.....БФ, НОН.....5ЦБ, ≡Ti-OH.....5ЦБ - с использованием метода функционала плотности (B3LYP) в базисе 6-31+G(d).

В соответствии с результатами моделирования и анализа измеренных колебательных спектров установлено, что водородная связь является основным механизмом, формирующим структуру приповерхностных слоев в двухкомпонентных гетерогенных наносистемах. Связь С=О в БФ при комплексообразовании увеличивается от 1,228 до 1,236 Å, частоты валентных колебаний связи С=О и О-Н моделей свободных молекулярных систем уменьшаются на 30 и 360 см<sup>-1</sup>, соответственно. Длина связи С≡N в 5ЦБ при комплексообразовании немного уменьшается (с 1,164 до 1,162 Å), частота её валентного колебания увеличивается на 12 см<sup>-1</sup>, частота валентного колебания связи О-Н уменьшается на 235 см<sup>-1</sup> и составляет 3581 см<sup>-1</sup>. Оценка энергии водородной связи в Н-комплексах дает ~5,4 ккал/моль в БФ-TiO<sub>2</sub> и ~4,2 ккал/моль в 5ЦБ-TiO<sub>2</sub>, что позволяет классифицировать ее как связь средней силы.

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
СТРУКТУРЫ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ 2-, 4-БРОМ- И 4,4'-  
ХЛОРБЕНЗОФЕНОНОВ**

**Л.М. Бабков<sup>1</sup>, Н.А. Давыдова<sup>2</sup>, К.Е. Успенский<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>-Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, ул.

Московская, 155, 410012, Саратов, Россия

E-mail: babkov@sgu.ru

<sup>2</sup>-Институт физики НАН, Киев, Украина

При комнатной температуре измерены колебательные спектры 2-, 4-бром- и 4, 4'-хлорбензофенонов (ББФ и ХБФ). Методом функционала плотности (B3LYP) в базисе 6-31+G(d) с помощью комплекса программ Gaussian'03 [1] построены структурно-динамические модели свободных молекул 2-, 4- ББФ и 4, 4'- ХБФ: рассчитаны энергии, структуры, дипольные моменты, поляризуемости, частоты нормальных колебаний в гармоническом и ангармоническом приближениях и распределение интенсивности в колебательных спектрах молекул.

В соответствие с результатами проведенного моделирования молекула 4, 4'-ХБФ имеет симметрию  $C_2$ . Фенильное кольцо, содержащее атом брома, повернуто вокруг связи  $CC'$  на угол  $61,0^\circ$  относительно плоскости  $ССС'$ , содержащей карбонильную группу, а второе кольцо - на  $15,7^\circ$  вокруг связи  $СС$ . Длины связей равны в молекулах равны:  $1,91 \text{ \AA}$  (C-Br),  $1,22 \text{ \AA}$  (C=O) ( $1,23 \text{ \AA}$  в БФ). В молекуле 4-ББФ фенильное кольцо, содержащее атом брома повернуто вокруг связи  $CC'$  на угол  $29,5^\circ$ , а второе кольцо - на угол  $25,8^\circ$  вокруг связи  $СС$ . Длины связей равны  $1,90 \text{ \AA}$  (C-Br),  $1,23 \text{ \AA}$  (C=O). В молекуле 4, 4'-ХБФ фенильные кольца повернуты вокруг связи  $СС$  на углы  $27,6^\circ$ , длины связей равны  $1,75 \text{ \AA}$  (C-Cl),  $1,23 \text{ \AA}$  (C=O). Дана интерпретация измеренных колебательных спектров. Идентифицированы полосы, соответствующие валентным и деформационным колебаниям связей C=O, C-Cl и C-Br.

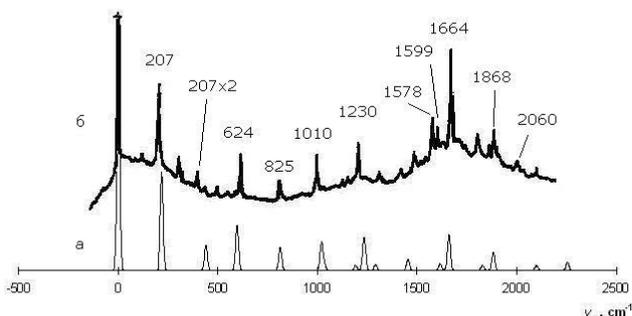
1. James V. Foresman and AEleen Frisch Exploring Chemistry with electronic structure methods. Second Edition, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1996**, 302 p.

# МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СПЕКТРОВ И МОЛЕКУЛ ПИРИДИНА И ДИПИРИДИЛЭТИЛЕНА ПАРАМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

В. И. Баранов, А. Н. Соловьев

*Институт геохимии и аналитической химии РАН  
Смоленская государственная сельскохозяйственная академия*

В рамках второго приближения параметрического метода проведен расчет структуры молекул пиридина (ПД) и дипиридилэтилена (ДПЭ) в возбужденном состоянии и их электронно-колебательных спектров. Полученная система параметров, включающая в себя параметры  $\sigma$ - и  $\pi$ -типа, обеспечивает количественное согласие теоретических спектров ПД и ДПЭ с экспериментальными. Параметризация носит достаточно полный характер и позволяет моделировать на количественном уровне колебательную структуру спектров сложных молекул, содержащих аналогичные фрагменты, как для  $\sigma\pi^*$ -, так и  $\pi\pi^*$ -переходов.



Рассчитанный (а) и экспериментальный (б) спектры флуоресценции дипиридилэтилена

Важной особенностью полученной параметризации является то, что она явно показала переносимость аценовых и полиеновых параметров не только в ряду соединений, содержащих только такие фрагменты, но и для аналогичных по структуре фрагментов азотсодержащих молекул. Это свидетельствует о высокой устойчивости системы параметров

метода даже при столь существенных замещениях атомов в молекулах.

Предсказательный, не только на качественном, но и количественном уровне, характер проведенных расчетов (в данном случае для ПДЭ) показывает возможность использования полученных моделей для моделирования как спектральных свойств молекул, содержащих аналогичные фрагменты, так и процессы молекулярных превращений, поскольку в развитой теории химических реакций сложных молекул оптические характеристики являются ключевыми параметрами.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ И ЭФФЕКТА ВЛИЯНИЯ  
ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В МОЛЕКУЛАХ ПАРА-МЕТИЛБЕНЗОЛСУЛЬФАМИДА  
(4-МБСА) И ОРТО-МЕТИЛБЕНЗОЛСУЛЬФАМИДА (2-МБСА)**

**А. В. Бардина, Н. И. Гиричева, В. М. Петров**

*Ивановский государственный университет*

Данная работа посвящена исследованию геометрического строения и конформационных особенностей молекул метилзамещенных бензолсульфамидов. Проведены расчеты структурных параметров молекул *пара*-метилбензолсульфамида и *орто*-метилбензолсульфамида квантовохимическим методом B3LYP в базисе 6-311+G\*\* с использованием расчетного комплекса GAUSSIAN-2003. Квантовохимические расчеты барьеров внутреннего вращения 4-МБСА и 2-МБСА проводились методом Хартри-Фока в базисе 6-31G\* с использованием расчетного комплекса GAUSSIAN-2003. Для определения потенциальных функций внутреннего вращения были рассчитаны зависимости полной энергии молекул от величин торсионных углов C<sub>Ph</sub>-C<sub>Ph</sub>-C<sub>мет</sub>-H (для группы CH<sub>3</sub>), C<sub>Ph</sub>-S-N-H (для группы NH<sub>2</sub>), C<sub>Ph</sub>-C<sub>Ph</sub>-S-N (для группы SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>).

Квантовохимический расчет показал, что молекула 4-МБСА может существовать в виде двух устойчивых конформеров: заслоненный (*eclipsed*) и шахматный (*staggered*). В *eclipsed* конформере группа NH<sub>2</sub> находится в заслоненном положении относительно группы SO<sub>2</sub>, в *staggered* конформере группа NH<sub>2</sub> имеет шахматную ориентацию по отношению к SO<sub>2</sub> группе. Молекула 2-МБСА может существовать в виде четырех конформеров: заслоненный неплоский (*non-planar eclipsed*), заслоненный плоский (*planar eclipsed*), шахматный неплоский (*non-planar staggered*) и шахматный плоский (*planar staggered*). На основании квантово-химических расчетов определены величины барьеров внутреннего вращения групп NH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> и SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> для исследуемых молекул. Анализ потенциальных функций внутреннего вращения характеризует исследуемые молекулы как устойчивые, достаточно жесткие с высоким барьером внутреннего вращения вокруг связей C<sub>Ph</sub>-S и S-N.

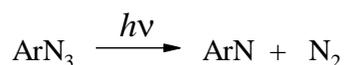
На основании NBO-анализа исследован эффект влияния заместителей в *пара*- и *орто*-положениях на геометрические параметры бензольного кольца.

# КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ И ПРОГНОЗ ФОТОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ АРОМАТИЧЕСКИХ АЗИДОВ

М. Ф. Будыка

*Институт проблем химической физики Российской академии наук*

Обобщены результаты квантово-химических исследований реакции фотодиссоциации ароматических азидов.



Показано, что фотохимическая активность азидов, т.е. квантовый выход фотодиссоциации ( $\phi$ ), связана с заполняемостью в  $S_1$ -состоянии молекулярной орбитали (МО) определенного типа -  $\sigma_{\text{NN}}^*$ -МО, локализованной на азидогруппе и разрыхляющей по связи N-N<sub>2</sub>. Азид, в возбужденном состоянии которого эта орбиталь заполняется, является фотоактивным ( $\phi$  лежит в диапазоне 0.1 - 1.0); если орбиталь остается вакантной, азид является фотоинертным ( $\phi$  менее 0.01).

Заполняемость  $\sigma_{\text{NN}}^*$ -МО определяется соотношением энергетических щелей ВЗМО-НВМО и НВМО- $\sigma_{\text{NN}}^*$ -МО, где ВЗМО и НВМО - высшая занятая и низшая вакантная МО. Положение длинноволновой полосы в спектре поглощения в первую очередь определяется также величиной энергетической щели ВЗМО-НВМО. Поскольку как фотохимические, так и спектральные свойства определяются относительным положением одних и тех же граничных МО, находит теоретическое обоснование экспериментально наблюдаемое соотношение между фотохимической активностью ароматического азидов и положением длинноволновой полосы поглощения.

Предсказано и подтверждено существование размерного и зарядового эффектов в реакции фотодиссоциации ароматических азидов, когда при изменении размера  $\pi$ -системы азидов (исследован диапазон размеров 6 - 26 e) или её заряда (0, +1) происходит резкое изменение квантового выхода фотодиссоциации азидогруппы.

На основании найденных корреляций между расчетными и экспериментальными данными показана возможность прогнозирования фотохимической активности ароматических азидов.

# ПРОГНОЗ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ В ИНФОРМАЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ «МИКРОКОСМ» С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АНАЛИЗА НЕПРОТИВОРЕЧИВОСТИ СПЕКТРА ПРОГНОЗНЫХ ОЦЕНОК

**П. М. Васильев**

*Волгоградский государственный медицинский университет*

Предложена новая методика выработки высокодостоверных итоговых заключений об уровне заданного вида биологической активности неиспытанных соединений путем сопоставления спектров прогнозных оценок различных градаций этой активности, полученных с использованием консервативной, нормальной и рискованной стратегий прогноза в информационной технологии «Микрокосм». При этом для последующих испытаний отбираются соединения с прогнозными оценками «высокоактивно» по всем трем стратегиям, имеющие, кроме того, не противоречащие спектры прогнозных оценок по другим градациям этой активности. Непротиворечивость спектра прогнозных оценок характеризует коэффициент соответствия, который представляет собой долю не противоречащих прогнозу «высокоактивно» оценок в первичных результатах прогноза уровней активности соединения. Для последующих испытаний рекомендуются вещества, имеющие величину коэффициента соответствия не менее 0,5, в порядке убывания значений коэффициента.

По данной методике проведен прогноз высокого уровня антиоксидантной, антиагрегантной и каппа-опиоидной агонистической активностей для почти 1000 новых конденсированных производных имидазола, триазола и бензимидазола; отобраны для испытаний 12, 23 и 13 веществ; по результатам экспериментальной проверки прогноза оказались активными 9 (75 %), 17 (74 %) и 9 (69 %) соединений соответственно. Ранее оцененная по обучающим выборкам точность «интуитивного» прогноза экспертами-фармакологами высокой антиоксидантной активности составила 24 %; высокой антиагрегантной активности – 23 %; высокой каппа-опиоидной агонистической активности – 13 %. Полученные результаты доказывают высокую эффективность предлагаемого подхода: точность компьютерного прогноза превышает точность «интуитивного» прогноза в 3,1, 3,2 и 5,3 раза, в зависимости от вида активности.

## НОТАЦИОННЫЕ ДЕСКРИПТОРЫ ЯЗЫКА QLx ИНФОРМАЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ «МИКРОКОСМ»

**П. М. Васильев**

*Волгоградский государственный медицинский университет*

Описывается новая версия языка QLx описания структуры соединений для компьютерного прогноза биологической активности, в которой в качестве дополнительных введены нотационные электронные дескрипторы, рассчитываемые для концептуальных фрагментных структурных QL-дескрипторов на основе зарядов на атомах.

Для расчета зарядов на атомах (включая водородные) использован эмпирический метод Джолли-Перри в модификации. Определены следующие группы операторов порождения нотационных электронных дескрипторов: 1) «сумма», «среднее», «максимум», «минимум»; 2) «все заряды, независимо от знака», «положительные заряды», «отрицательные заряды»; 3) «все атомы», «неводородные атомы», «водородные атомы». Соответствующий тип электронного дескриптора образуется путем применения трех операторов к каждому из 11 типов концептуальных QL-дескрипторов: например, «максимальный положительный заряд неводородных атомов структурного дескриптора». Виды нотационных дескрипторов образуются путем квантования диапазона значений соответствующего типа нотационного дескриптора с шагом в 1 %: например, «максимальный положительный заряд неводородных атомов структурного дескриптора от 0.10 до 0.11».

В рамках информационной технологии «Микрокосм» с использованием новой версии языка QLx методами автопрогноза, скользящего, двойного скользящего и перекрестного контролей для консервативной, нормальной и рискованной стратегий произведено тестирование точности прогноза различных видов фармакологической активности по банку данных используемых в мировой практике лекарственных веществ. Показано, что расширение основного структурного QL-описания соединений нотационными электронными дескрипторами существенно увеличивает точность прогноза различных видов фармакологической активности.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ СИЛЬНЫХ (КОРОТКИХ) ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В  
ТРЕХМЕРНЫХ ПЕРИОДИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ:  
КВАНТОВО-ТОПОЛОГИЧЕСКИЙ ПОДХОД**

**М.В. Венер, А.В. Манаев, А.Н. Егорова, В.Г. Цирельсон**

*РХТУ им. Д.И.Менделеева, Москва, Россия*

С использованием квантово-топологической теории молекулярной структуры Бейдера [1] изучены характеристики критических точек электронной плотности O–H...A фрагмента (A = O, N) в молекулярных кристаллах с сильными водородными связями. Использовалась волновая функция (уровень расчета V3LYP/6-31G\*\*) основного состояния 28 трехмерных периодических кристаллов, структуры которых были получены из эксперимента. Учет электронной корреляции позволил получить надежные значения электронной плотности ( $\rho_b$ ) и ее лапласиана ( $\nabla^2\rho_b$ ) в критических точках связей O–H и H...A.

Установлено, что взаимодействия промежуточного типа, разделяющие предельные случаи ковалентных взаимодействий и взаимодействий по типу замкнутых оболочек, характеризуются следующими геометрическими параметрами:  $2.45 \leq D(O...O) \leq 2.6 \text{ \AA}$ ,  $1.35 \text{ \AA} \leq d(H...O) \leq 1.65 \text{ \AA}$  and  $1.0 \text{ \AA} \leq d(O-H) \leq 1.10 \text{ \AA}$ . Они реализуются в молекулярных кристаллах с O–H...O фрагментом и большой подвижностью мостикового протона. Различия между взаимодействиями H...O и H...N описаны с помощью зависимости между  $\rho_b$  и  $d(H...A)$ , где A = O, N. Показано, что значения параметров этой зависимости определяются природой атома A, образующего водородную связь. Влияние кристаллического окружения выражается в том, что в системах с сильной водородной связью изменяется положение мостикового протона. Соотношение  $d(O-H)/d(H...O)$ , однако, является одним и тем же для газофазных комплексов и молекулярных кристаллов с линейным или слабо изогнутым O–H...O фрагментом ( $\angle O-H...O > 160^\circ$ ).

Работа выполнена при поддержке Федерального Агентства по Образованию РФ (Программа «Развитие научного потенциала высшей школы, 2006-2008 годы», грант 2.1.1.5051) и РФФИ (грант 07-03-00702).

Литература.

1. Бейдер Р. Атомы в молекулах. М.: Мир, 2001, 532 с.

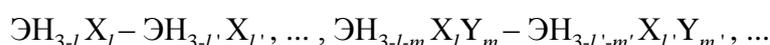
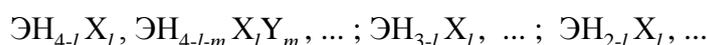
## ЭНЕРГИЯ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ В АТОМ-АТОМНОМ ПРЕДСТАВЛЕНИИ

М.Г. Виноградова<sup>1</sup>, М.Н. Салтыкова<sup>2</sup>, Д.Р. Папулова<sup>2</sup>, С.А. Соколов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Тверской институт экологии и права

<sup>2</sup>Тверской государственный университет

На основе феноменологической концепции попарных и более сложных взаимодействий атомов (атом-атомное представление)[1] получены рабочие формулы для расчета и прогнозирования энергий разрыва связей в соединениях



(Э = C, Si, Ge, Sn, ...; X, Y, ... = D, T, F, Cl, Br, I, CH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, ...). При учете парных взаимодействий атомов энергия разрыва связей в ряду ЭН<sub>4-l</sub>X<sub>l</sub> появляется как квадратичная функция числа заместителей (l)

$$-D\varepsilon^1 -n = d_0 + d_1l + d_2l^2 \quad (l = 0, 1, 2, 3),$$

$$-D\varepsilon^1 -x = \check{d}_0 + \check{d}_1l + \check{d}_2l^2 \quad (l = 1, 2, 3, 4).$$

Здесь  $d_0, d_1, \check{d}_0, \check{d}_1, \dots$  – параметры, выражающиеся через валентные и невалентные взаимодействия. Эти формулы распространены на другие соединения. Проведены численные расчеты энтальпий образования ( $\Delta_f H^0_{298}$ ) и энтальпий атомизации ( $\Delta_a H^0$ ), также как средних энергий связей и энергий разрыва связей в хорошем согласии с опытом. Сделаны предсказания. Дан анализ экспериментальных (и расчетных) данных по энергиям связей в различных классах соединений. Проведена систематизация данных. Выявлены определенные закономерности [2].

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 07-03-96403-рЦентр-а)*

1. Папулов Ю.Г., Виноградова М.Г. Расчетные методы в атом-атомном представлении. Тверь: ТвГУ, 2002. 232 с.
2. Папулов Ю.Г., Виноградова М.Г. Энергия химических связей: основные закономерности и методы расчета (обзор) //Вестн. Тверск. гос. ун-та. Сер. Химия. 2006. Вып. 3. С. 5-39.

**ВЛИЯНИЕ ТЯЖЕЛОГО АТОМА НА БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНУЮ  
КОНВЕРСИЮ МЕЖДУ ВОЗБУЖДЕННЫМИ ЭЛЕКТРОННЫМИ  
СОСТОЯНИЯМИ  $\pi\pi^*$ -ТИПА.**

**Е.А. Гастилович, С.А. Серов, В.Г. Клименко, Н.В. Королькова,**

**Р.Н. Нурмухаметов.**

*ГНЦ РФ “НИФХИ им. Л.Я. Карпова”, Москва. E-mail: gast34@mail.ru*

В приближении основной теоретической модели процесса интеркомбинационной безызлучательной конверсии ( $isc$ ) в конденсированных средах, с учетом промежуточного состояния  $T_m(\pi\pi^*)$ , изменение атомного номера гетероатома не может (согласно современным теоретическим оценкам) существенно изменять константу скорости  $K_{isc}(\pi\pi)$  перехода  $S_1(\pi\pi^*) \rightsquigarrow T_1(\pi\pi^*)$  или  $S_1(\pi\pi^*) \rightsquigarrow T_m(\pi\pi^*)$  и влиять тем самым на квантовые выходы люминесценции. Известно также заключение, что уточнение основной модели, учитывающее вибронно-индуцированную спин-орбитальную связь, пренебрежимо мало влияет на  $K_{isc}(\pi\pi)$ . Однако, эффект тяжелого атома наблюдается экспериментально для таких переходов. Таким образом, в настоящее время нет теоретического обоснования влияния внутреннего тяжелого атома на  $K_{isc}(\pi\pi)$ . Полагаем, что этот эффект мог бы найти объяснение в рамках теоретической модели, названной нами SIIC - spin-induced internal conversion. Для выявления ее эффективности выполнена оценка влияния атомов Cl на величину константы скорости  $K_{isc}(\pi\pi)$  на примере молекулы OCDD (октахлордибензо-п-диоксина:  $C_{12}O_2Cl_8$ ) при переходе  $S_1(B_{2u}) \rightsquigarrow T_6(B_{1u})$  между ближайшими по энергии состояниями. В модели SIIC вводится поправка (с учетом оператора спин-орбитальной связи  $SO^{(s)}$ ) к функции  $T_m(\pi\pi^*)$  в виде ряда  $\lambda_j^{(s)} \cdot S_j(\sigma\pi^*)$  и далее учитывается последующая очень быстрая внутренняя конверсия  $S_1 \rightsquigarrow S_j$  (определяемая матричным элементом неадиабатичности) с константой скорости  $K_{ic}$  ( $\approx 10^{12} \text{ c}^{-1}$  для OCDD). Получен ожидаемый по порядку величины интервал значений  $K_{isc}(\pi\pi) \approx (2 \div 20) \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$ . При этом соотношение  $K_{isc}^{(z)} : K_{isc}^{(y)}$  равно 1 : 0.7. Исключение всех атомов Cl из  $SO$  взаимодействий в молекуле OCDD приводит к уменьшению  $K_{isc}(\pi\pi)$  на порядок:  $(0.9 \div 8.0) \cdot 10^6 \text{ c}^{-1}$  при изменении (1 : 2.6) соотношения значений констант  $K_{isc}^{(s)}$  ( $\pi\pi$ ).

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОТОХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА  
ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО РАСКРЫТИЯ ЦИКЛА В МОЛЕКУЛЕ  
СПИРОПИРАНА**

**М.Т. Гугава, Л.В. Девадзе, К.Г. Джапаридзе, Д.П. Майсурадзе,  
Н.О. Сепашвили**

*Институт Кибернетики Грузии*

Среди известных фотохромных соединений, нитрозамещенные спиропираны индолинового ряда находят большое применение в различных областях науки и техники. Несмотря на то, что цикличность этих соединений из-за присутствия реактивного триплетного уровня в процессе фотообесцвечивания на порядок ниже цикличности диарилетинов и спорооксазинов, величина экстинкции окрашенной формы, высокий квантовый выход процесса окрашивания под воздействием УФ лучей и кинетические характеристики обуславливают интерес к этим соединениям. Упомянутые выше свойства спиропирана определены внутримолекулярным переходом заряда из индолиновой части молекулы в хроменую. Величина перешедшего заряда зависит от электронной природы и местонахождения заместителя в хроменовой части молекулы, а также влияет на энергетический уровень молекулы и на положение длиноволновой полосы поглощения.

Для целенаправленного синтеза веществ с улучшенными свойствами, наряду со спектрально-кинетическими исследованиями, проводили квантовохимический расчет методом MINDO-3 молекулы спиропирана с различными заместителями в хроменовой части.

Оказалось, что по мере усиления электроноакцепторных свойств заместителя по сравнению с электронодонорными и незамещенными аналогами, возрастает величина перешедшего заряда и происходит гипсохромное смещение полосы поглощения. Электроноакцепторным заместителям соответствуют низкоэнергетические переходы и батохромное смещение полосы поглощения.

Квантовохимические расчеты находятся в хорошем согласии со спектрально-кинетическими измерениями.

**МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ – ВАЖНОЕ ЗВЕНО ПРИ  
ИЗУЧЕНИИ ТЕМЫ «ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ»**

**Н.Н.Гусакова, А.А.Кольцов**

*ФГОУ ВПО «Саратовский ГАУ им.Н.И.Вавилова»*

Рассматриваются возможности и накопленный опыт использования методов молекулярного моделирования при преподавании курса общей химии студентам сельскохозяйственных специальностей.

Особенности разработанной методики анализируются детально на примере темы «Химическая связь».

## **ИНТЕРНЕТ-ДОСТУП К БАЗАМ ДАННЫХ ПО ИК- СПЕКТРОСКОПИИ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ ВЫЯВЛЕНИЯ ФРАГМЕНТОВ ИССЛЕДУЕМОГО СОЕДИНЕНИЯ**

**Т. И. Гусева, К. С. Чмутина, Т. Ф. Богданова, В. Н. Пиотгух-Пелецкий**

*Новосибирский институт органической химии им. Н.Н.Ворожцова СО РАН*

Традиционно базы данных по молекулярным спектрам используются совместно с соответствующими спектрометрами для решения задач идентификации соединений по их спектрам. Решение более сложных задач установления строения соединений на основе спектральной информации и имеющихся баз данных обычно требует либо значительных усилий по ручному анализу результатов спектрального поиска, либо разработки специализированных алгоритмов анализа этих результатов. Предлагается оригинальный алгоритм извлечения структурной информации из результатов спектрального поиска, основывающийся на использовании полных фрагментных составов структур в БД.

Разработанное программное обеспечение, реализующее данный алгоритм, выступает в качестве своеобразной надстройки над БД при организации доступа по ИНТЕРНЕТ. Пользователь в процессе работы с системой вводит информацию о спектре (ИК или масс) исследуемого соединения и получает в качестве результата не «полуфабрикат» в виде отобранных при поиске спектров и структур, а конечный результат анализа – список выявленных фрагментов с соответствующими статистическими оценками неслучайности. При этом пользователь имеет возможность сопоставлять фрагменты, выявленные из ИК и масс-спектров и использовать либо пересечение, либо объединение результатов.

Доступ к системе возможен по адресу <http://ch-inf.nioch.nsc.ru>

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 04-03-32374).

## **ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ КОНФОРМАЦИОННЫХ СОСТОЯНИЙ НА ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ L- И D-АРГИНИНА**

**С. Д. Демухамедова, И. Н. Алиева, Н. М. Годжаев**

*Институт Проблем Физики Бакинского Государственного Университета*

В данной работе приведены результаты квантово-химических расчетов для L- и D-стереоизомеров аргинина в различных конформационных состояниях основной цепи нейропептидов семейства галлатостатинов и их химически модифицированных аналогов, участвующих в механизмах транспорта химических сигналов внутрь клетки.

Как известно, функциональные свойства молекул зависят от характера взаимодействий, который определяется электронным строением молекул. Поэтому целью настоящего исследования явилось изучение электронно-конформационных свойств L- и D-стереоизомеров аргинина в природных и модифицированных аналогах молекул галлатостатинов с помощью полуэмпирических методов квантовой химии - CNDO/2, CNDO/M, MINDO/3, MNDO, AM1 и PM3. Расчеты проводились с использованием комплекса сервисных программ LEV, а также пакета прикладных компьютерных программ Nureg.chem (версия 7.5). Расчетные модели молекул были построены на основе координат атомов, полученных методом теоретического конформационного анализа для нейропептидных молекул в рамках механической модели атома. На основе исследования электронных характеристик L- и D-стереоизомеров аргинина в различных конформационных состояниях был проведен сопоставительный анализ результатов расчета, проведенных различными методами, а также данными, полученными другими авторами. Полученные результаты использованы для объяснения функциональных особенностей галлатостатинов и их модифицированных аналогов.

# СТРУКТУРА АМИНОНИТРИЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИСОЕДИНЕНИЕМ АМИНОВ К $\alpha$ -, $\beta$ -НЕНАСЫЩЕННЫМ АЛИФАТИЧЕСКИМ НИТРИЛАМ

С. Д. Демухамедова, Р. М. Ахмедов

*Институт Проблем Физики Бакинского Государственного Университета*

*Институт Химии Присадок Национальной АН Азербайджана*

Нами был проведен ряд новых реакций по присоединению аминов к  $\alpha$ -,  $\beta$ -ненасыщенным алифатическим нитрилам. В научной литературе сообщается о том, что некоторые реакции подобного типа невозможно практически реализовать. Нами был разработан способ, с помощью которого удалось провести данные реакции, а также другие подобные. Показано, что присоединение аминов к двойной связи кротононитрила приводит к образованию  $\beta$ -аминобутиронитрилов  $[\text{CH}_3\text{-CH}(\text{NR}^1\text{R}^2)\text{-CH}_2\text{-CN}]$ , присоединение аминов к двойной связи метакрилонитрила образует  $\beta$ -аминоизобутиронитрилы  $[\text{R}^1\text{R}^2\text{N-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CN}]$ . Было установлено, что они обладают широким спектром биологической активности. В частности, они стимулируют рост растений, обладают радиопротекторными, антигельминтными и инсектицидными свойствами. Под действием одного из них, в частности,  $\beta$ -диэтиламиноизобутиронитрила к гельминтам, обнаружено новое явление, которое названо фетуспенитамиссия.  $\beta$ -Аминонитрилы также являются ингибиторами коррозии металлов и органическими аналитическими реагентами.

Настоящая работа посвящена изучению структуры вышеназванных  $\beta$ -аминобутиронитрилов и  $\beta$ -аминоизобутиронитрилов. Модели этих аминонитрилов исследовались методами теоретического конформационного анализа, колебательной спектроскопии и квантовой химии. Исследование ИК спектров аминонитрилов и расчет их электронной структуры полуэмпирическими методами квантовой химии проводились с использованием комплекса программ LEV. Найдены параметры, описывающие теоретические ИК спектры, определены конформационно-чувствительные полосы поглощения. Изучено распределение валентной электронной плотности на атомах модельных аминонитрилов и влияние длины заместителя на энергию диссоциации связи N-радикал.

# МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ МОЛЕКУЛ 2,4- И 2,6- ДИНИТРОАНИЗОЛОВ

С. Д. Демухамедова, З. И. Гаджиев

*Институт Проблем Физики Бакинского Государственного Университета*

Известно, что инфракрасная спектроскопия является одним из самых распространенных методов исследования строения и свойств многоатомных молекул разного типа, а теоретические исследования колебательных спектров позволяют надежно устанавливать структуру молекул.

Настоящее сообщение посвящено теоретическому исследованию колебательных спектров молекул 2,4- и 2,6- динитроанизолов. Уже на экспериментальных спектрах молекул 2,4- и 2,6- динитроанизолов, взятых из атласа Садтлера, достаточно хорошо видна структурная разница молекул. Особый интерес для теоретического исследования представляют широкие интенсивные полосы поглощения, соответствующие симметричным и асимметричным колебаниям  $\text{NO}_2$  групп в модельных молекулах 2,4- и 2,6-динитроанизолов, имеющих одинаковый химический состав, но различное присоединение групп  $\text{N-O}_2$  к бензольному кольцу относительно группы  $\text{CO-CH}_3$ . Расчеты проводились с использованием комплекса сервисных программ LEV. Для создания геометрических моделей молекул 2,4- и 2,6-динитроанизолов был использован фрагментарный метод расчета. В качестве фрагментов использовались молекулы анизола и нитрометана из ранее созданной на основе наших расчетов библиотеки фрагментов. Начальные значения электрооптических параметров были определены методами квантовой химии AM1 и PM3 и решены прямые и обратные спектральные задачи. Получены параметры модельных соединений, проведена теоретическая интерпретация их колебательных спектров и построены теоретические кривые распределения коэффициента поглощения.

Полученные результаты можно использовать для идентификации молекул, содержащих нитрогруппу.

# АЛГОРИТМ И ПРОГРАММА ВЫЧИСЛЕНИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЧАСТИ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ И ЭНТРОПИИ АНСАМБЛЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР

**Р.З. Деянов, Б.К. Новосадов, Ю.И. Тарасов**

*МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет*

Одной из важнейших задач современной физической химии является определение абсолютных значений термодинамических величин ансамбля молекулярных структур с учетом их внутренних степеней свободы. Термодинамические функции позволяют связать данные квантовохимических расчетов молекул со свойствами вещества и тем самым исследовать влияние структуры молекул на равновесие химических реакций.

Зависимость от структуры молекулы содержится в колебательной и вращательной частях термодинамических функций. В случае многоатомных структур вращательная часть ТД функций при не слишком высоких температурах мала, поэтому основной вклад в структурно зависимую величину ТД функции дает колебательная статистическая сумма. Последняя легко вычисляется в гармоническом приближении, однако расчет колебательной статсуммы с учетом ангармонических вкладов представляет известные трудности. В связи с этим авторы поставили задачу и развили методы расчета статсуммы с учетом ангармонических колебаний молекул, на основе которых был разработан алгоритм и создана программа вычисления свободной энергии и энтропии ансамбля молекулярных структур.

Алгоритм основан на решении интегрального уравнения Блоха [1-3] методом теории возмущений, в котором рассмотрены два порядка и получены выражения, учитывающие в явном виде рассчитанное неэмпирическими методами ангармоническое силовое поле молекулы. Алгоритм включает кубические и квартичные силовые постоянные.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 05-03-33034.

1. Б.К.Новосадов, И.В.Кочкиков, Ю.И.Тарасов. ЖФХ, 78, №1, (2004) с.44-48.
2. Б.К.Новосадов, И.В.Кочкиков, Ю.И.Тарасов. ЖСХ, 46, №5, (2005) с. 813-821.
3. Б.К.Новосадов, И.В.Кочкиков, Ю.И.Тарасов. ЖФХ, 80, №8, (2006) с.1457-1460.

## СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ПОЛИХЛОРЗАМЕЩЕННЫХ ДИБЕНЗОЦИКЛОВ

Е. А. Джалмухамбетова, М. Д. Элькин

*Астраханский государственный университет*

Полихлорзамещенные дибензо-*p*-диоксины (PCDD) постоянные спутники промышленного производства. Они представляют исключительную опасность для экологии ввиду высокой токсичности и способностью накапливаться в живых организмах. Базовая молекула – дибензо-*p*-диоксин (DD)– ароматический циклический эфир, состоящий из двух бензольных колец, соединенных кислородными мостиками.

Обзор имеющихся литературных данных по геометрии и колебательным спектрам для DD и его хлорпроизводных указывает на отсутствие полного отнесения фундаментальных полос указанных соединений.

Авторы большинства спектроскопических исследований молекул PCDD, опираясь на экспериментальные данные о геометрии молекулы, отдают предпочтение плоской конфигурации. Имеющаяся теоретическая интерпретация колебательных спектров PCDD ограничена рамками гармонического приближения теории колебаний.

Цель данного сообщения – интерпретация колебательного спектра (PCDD) в ангармоническом приближении, выяснение возможностей *ab initio* квантовых методов в предсказательных расчетах структуры и спектров полихлорзамещенных дибензо-*p*-диоксинов.

Результаты теоретического анализа позволяют сделать следующие выводы:

Учет ангармоничности колебаний приводит к существенно лучшему согласию экспериментальных и расчетных данных, но заметно сказывается лишь на высокочастотных колебаниях ароматических колец ( $>1400\text{см}^{-1}$ ). Резонансные эффекты заметного влияния на колебательные состояния не оказывают. За рамки адиабатической теории возмущения второго порядка не выходят.

Квантовые *ab initio* расчеты дают основание для пересмотра имеющегося отнесения ряда колебаний.

Плоские низкочастотные колебания, лежащие ниже  $350\text{см}^{-1}$  можно считать характеристическими.

## МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПАТОЛОГИЙ ИОННЫХ КАНАЛОВ В ПРОЦЕССЕ СТАРЕНИЯ КЛЕТКИ

**А.В. Дмитриев, М.Г. Ляпин, А.С. Коротина, В.А. Твердислов\***

*Липецкий филиал ОРАГС, \*Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова*

Вплоть до 70-х годов прошлого века считалось, что все белки живых организмов на Земле, развившихся естественным образом, состоят из L-аминокислот. Эксперименты, проведенные в различных лабораториях в последние годы однозначно указывают на то, что в процессе старения наблюдается увеличение содержания D-аминокислот в тканях организма человека и других живых организмов

Если в процессе биологического старения клетки в белках увеличивается количество D-Asp, то представляет интерес исследование структуры и механизмов функционирования белков, в которых проведена модельная рацемизация аминокислот вида (L-Asp)→(D-Asp). При этом стерические напряжения в канале, обусловленные данной заменой, снимали методами молекулярной динамики в интервале 2пс и шагом 0.001пс. При этом, при построении функции потенциальной энергии молекулы мы использовали представление и параметризацию силового поля AMBER.

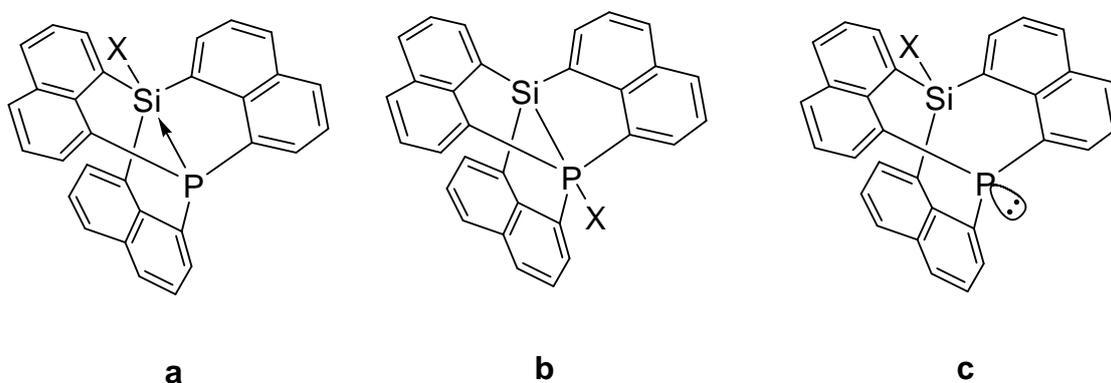
В результате проведения численного эксперимента установлено, что в процессе старения организма ионные каналы становятся энергетически менее стабильными, чем каналы молодого организма. При этом наблюдается незначительное увеличение ионных токов и сохранение отношений коэффициентов проницаемостей для различных ионов и проводимостей. Переход каналов из открытого состояния в закрытое состояние при изменении разности потенциалов на концах мембраны является медленным, по сравнению с данным переходом для каналов молодого организма. Фермент-субстратный комплекс NR1-активного центра NMDA-рецептора молодого организма и природного субстрата энергетически более стабилен, чем комплекс D-Asp-изомера NMDA-рецептора и природного субстрата. Таким образом, процесс старения сопровождается снижением стабильности фермент-субстратного комплекса и возможными нарушениями в работе NMDA-рецептора.

# МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН КАРКАСНЫХ СТРУКТУР С 1-5 СВЯЗЫВАНИЕМ МОСТИКОВЫХ АТОМОВ Si И P

Е. П. Доронина, В. Ф. Сидоркин

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

Проведено конструирование (B3LYP, MP2) каркасных структур, содержащих в головах 1,8-нафтильного мостика атомы кремния и фосфора. Найдены их возможные изомеры а, б отличающиеся положением заместителя X и конфигурацией атома фосфора с.



X = Alk, NR<sub>2</sub>, OR, Hal

При любом X энергетически предпочтительным является изомер а с пентакоординированным атомом кремния, стабилизированный редким типом полярной ковалентной связи Si – P. Какой-либо определенной зависимости относительной устойчивости а и б структур от природы заместителя не наблюдается. В менее стабильной форме б (P(V)) контакт Si – P является более коротким, по сравнению с таковым в а.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕКТРОВ ЭПР АНИОН-РАДИКАЛОВ  
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВАНИИ  
КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ**

**В. В. Жильцов, В. М. Казакова**

*Московская государственная академия тонкой химической технологии  
имени М. В. Ломоносова*

Основу моделирования спектров ЭПР анион-радикалов составляют факторы, влияющие на характер и вид спектров. К таким факторам относятся электронное строение анион-радикалов, внутримолекулярное движение в анион-радикалах, характер растворителя и противоиона, температура и др. Одним из важнейших факторов является электронное строение анион-радикалов, данные о котором позволяют провести отнесение констант СТС. Отнесение констант СТС проводят путем сравнения экспериментальных данных спектроскопии ЭПР и результатов квантовохимических расчетов.

Рядом квантовохимических методов проведен расчет анион-радикалов 1-метил-1-фенил-1-силациклобутана, 1,1-диметил-1-силаиндена, 1,1,1-триметил-1-фенилсилана, их моделей и аналогов. В литературе отсутствуют данные по геометрическому строению анион-радикалов 1-метил-1-фенил-1-силациклобутана и 1,1-диметил-1-силаиндена, необходимые при проведении расчетов многими квантовохимическими методами. Поэтому мы провели расчет ряда различных геометрических конфигураций, варьируя длины связей и валентные углы, используя планарную и непланарную конформацию гетероцикла.

Моделирование спектров ЭПР проведено путем сравнения экспериментальных спектров и симулированных на основе проведенных расчетов. Обсуждается влияние выбранного метода на адекватность моделирования спектров ЭПР.

**ФРАГМЕНТНЫЙ ПОДХОД К QSPR-ОЦЕНКЕ СТАБИЛЬНОСТИ  
КОМПЛЕКСОВ ВКЛЮЧЕНИЯ НА ПРИМЕРЕ ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ И  
КРАУН-ЭФИРОВ**

**Н.И.Жохова, И.И.Баскин, Е.В.Бобков, В.А.Палюлин,  
А.Н.Зефирова, Н.С.Зефирова**

*Химический факультет Московского государственного университета  
им. М. В. Ломоносова*

Фрагментный подход представляет универсальный прием описания структуры органических соединений при QSPR-моделировании их свойств [1, 2]. В рамках этого подхода с использованием дескрипторов, учитывающих фрагментный состав молекулы, и оригинальных индексов, рассчитываемых на базе комбинаций локальных свойств атомов внутри фрагментов, а также специальных дескрипторов, описывающих макроциклический эффект, осуществлено QSPR-прогнозирование термодинамических характеристик стабильности комплексов “гость-хозяин” на примере свободной энергии образования комплексов органических соединений различных классов с  $\beta$ -циклодекстрином и констант стабильности комплексов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  с краун-эфирами. Расчеты проводились при помощи программного комплекса “NASAWIN” [3]. Для объективной оценки прогнозирующей способности многомерных линейно-регрессионных и нейросетевых моделей была применена оригинальная процедура двойного скользящего контроля. Продемонстрированы преимущества использованного подхода по сравнению с другими методами, опубликованными в литературе.

- [1] Zefirov N.S., Palyulin V.A. // J. Chem. Inf. Comput. Sci. 2002. V.42. P. 1112-1122.  
[2] Артеменко Н.В., Баскин И.И., Палюлин В.А., Зефирова Н.С. // Известия РАН. Сер. хим. 2003. No.1. С. 19-28.  
[3] Baskin I.I.; Halberstam N.M.; Artemenko N.V.; Palyulin V.A.; Zefirov N.S. In EuroQSAR 2002 Designing Drugs and Crop Protectants: processes, problems and solutions. // Eds., M.Ford et al: Blackwell Publishing. 2003. P. 260-263.

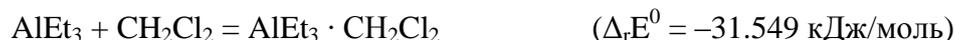
**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ  
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ТРИЭТИЛАЛЮМИНИЯ С  
ХЛОРАЛКАНАМИ**

**А. Э. Загидуллина, И. В. Вакулин, Р. Ф. Талипов**

*Башкирский государственный университет*

**Геометрическое строение комплексов.** В работе изучены возможные комплексы триэтилалюминия с дихлорметаном и дихлорэтаном. Взаимодействие триэтилалюминия с дихлорметаном и дихлорэтаном приводит к образованию комплексов с двумя вариантами ориентации молекулы хлоралкана относительно триэтилалюминия вследствие возможности взаимодействия вакантной орбитали атома алюминия с различными орбиталями атома хлора. В приближении MP2/6-31G(d,p) рассчитаны значения разницы полных энергий наиболее выгодных конформеров комплексов триэтилалюминия с дихлорметаном и дихлорэтаном.

**Термодинамические параметры реакций комплексообразования.** Вследствие склонности алюминийорганических соединений к димеризации и комплексообразованию с основаниями Льюиса следует учитывать конкуренцию реакций комплексообразования  $AlEt_3$  с хлоралканами с процессом его димеризации. Нами в приближении MP2/6-31G(d,p) изучена термодинамическая предпочтительность димеризации  $AlEt_3$  и его комплексообразования с дихлорметаном и дихлорэтаном:



Судя по расчетным значениям  $\Delta_r E^0$ , комплексообразование триэтилалюминия с дихлорметаном и дихлорэтаном является термодинамически выгодным процессом, хотя и уступает димеризации триэтилалюминия. Таким образом, в ряду рассмотренных взаимодействий димеризация представляется более выгодным процессом в сравнении с комплексообразованием.

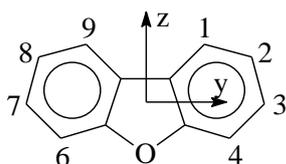
**РАЗДЕЛЕНИЕ ВЛИЯНИЙ АТОМОВ ХЛОРА И ИЗМЕНЕНИЙ  
ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ  
НА ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ ТРИПЛЕТ-СИНГЛЕТНОГО ПЕРЕХОДА**

**В.Г. Клименко, Е.А. Гаспилович, Н.В. Королькова, С.А. Серов,**

**Р.Н. Нурмухаметов**

*ГНЦ РФ “НИФХИ им. Л.Я. Карпова”, Москва. E-mail: gast34@mail.ru*

Теоретически, путем моделирования, исследовано влияние разных групп атомов (характеризующихся константой  $\zeta_A$  спин-орбитальной связи) на дипольный момент перехода  $T(\pi\pi^*) \rightarrow S_0$ , определяемого спин-орбитальными (SO) взаимодействиями, в молекулах полихлорированных производных дибензо-*p*-диоксина (PCDD) симметрии  $D_{2h}$  и дибезфурана (PCDF) симметрии  $C_{2v}$ . Для расчета дипольного момента перехода  $\mathbf{P}^s$  (где *s* индекс спин-подуровня) исполь-



зовано приближение INDO/S и первый порядок теории возмущений. Величина  $\mathbf{P}^s(\perp)$ , с учетом одноэлектронного одноцентрового приближения для  $SO^s$ , представлена в виде суммы слагаемых, зависящих от  $\zeta_A$  только определенного сорта атомов А. Например, для НехаC1DF:

$\mathbf{P}^s = (\mathbf{P}^s)_C + (\mathbf{P}^s)_O + (\mathbf{P}^s)_{4,6\alpha Cl} + (\mathbf{P}^s)_{2,8\beta Cl} + (\mathbf{P}^s)_{3,7\beta Cl}$ , где подстрочные индексы указывают на зависимость слагаемого от константы  $\zeta_A$ : всех атомов С; атомов О;  $\alpha$ -Cl в положениях 4,6 и  $\beta$ -Cl в положениях 2,8 и 3,7 молекулы. Показано, что для PCDD и PCDF в состояниях  ${}^3B_{1u}$  и  ${}^3A_1$  абсолютное значение  $(\mathbf{P}^y)_C + (\mathbf{P}^y)_O$  мало по сравнению с абсолютными значениями остальных слагаемых (для НехаC1DF, например, это значение равно 1.2, по сравнению с -16.6 и +7.8 ( $D \times 10^4$ ) для  $\alpha$ - и  $\beta$ -Cl). Поэтому изменения  $\mathbf{P}^y$  в молекулах определяются изменением в них числа  $\alpha$ - и  $\beta$ -Cl атомов. Причем слагаемые  $(\mathbf{P}^y)_{\alpha Cl}$  и  $(\mathbf{P}^y)_{\beta Cl}$  имеют разные знаки, обуславливая сложную зависимость величины  $\mathbf{P}^y$  от общего количества атомов Cl в молекулах. Наиболее интересен тот факт, что в PCDD и PCDF при одинаковом количестве в них  $\alpha$ -Cl, и  $\beta$ -Cl атомов, величины как  $|(\mathbf{P}^y)_{\alpha Cl}|$ , так и  $|(\mathbf{P}^y)_{\beta Cl}|$ , различаются незначительно, несмотря на разную геометрическую и электронную структуру этих молекул.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ НОВЫХ АЛЛОТРОПНЫХ ФОРМ УГЛЕРОДА

М. Ю. Корнилов

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко*

Углерод неисчерпаем в своих аллотропных формах. Каждое из его валентных состояний и их сочетания раскрывают всё новые возможности этого уникального элемента. В докладе делаются попытки очертить направления поиска новых аллотропных форм углерода путем компьютерного моделирования. Предлагаются критерии оценки реалистичности новых моделей и признаки соответствия теоретическим моделям реального углеродного вещества.

Обсуждаются способы компьютерного моделирования углеродных наноструктур (УНС): ручная, автоматизированная и полуавтоматизированная сборка. Предлагается понятие «элементарного фрагмента бесконечной УНС». Повторяя его в 2-х (или 3-х) направлениях и объединяя части, можно собрать УНС любого размера. Примеры объединения элементарных фрагментов в сетки даны на рис. 1.

Приводятся модели новых аллотропных форм углерода:

- карбо-структуры – рыхлые аналоги известных аллотропных форм углерода с ацетиленовыми и кумуленовыми вставками;
- 5,7-, 5,6,7- и др.  $sp^2$ -УНС (цифры означают размеры ячеек сетки) – расширение понятия 6-УНС (графеновой сетки, нанотрубок, наноколец);
- насыщенные наноуглероды (4-УНС) – изомеры алмаза (рис. 2).  
Даются новые разновидности УНС:
- углеродные наноматрацы (наноподушки) – расширение класса фуллеренов;
- наноспирали, нанокосички и даже наномакраме.

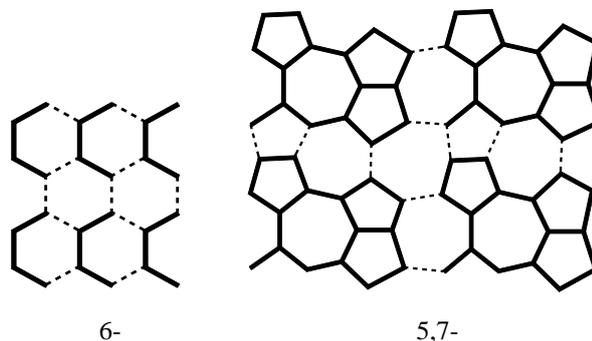


Рис. 1. Объединение элементарных фрагментов в графеновую (6-) и азулитовую (5,7-) сетки

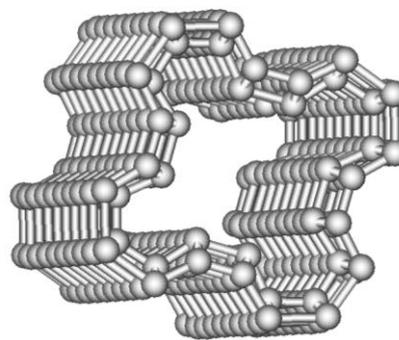


Рис. 2. Фрагмент наноуглеродного 4-профиля

**ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ  
ПРИЗНАКОВ ОКСИМЕТИЛЬНОЙ ГРУППЫ В ИК СПЕКТРЕ  
МЕТИЛ-β-D-ГЛЮКОПИРАНОЗИДА**

**М. В. Королевич, М. Р. Жбанкова**

*Институт физики им. В.И. Степанова НАН Беларуси*

Впервые проведено отнесение наблюдаемых полос поглощения и дана детальная интерпретация ИК спектра метил-β-D-глюкопиранозид в области 1500-800 см<sup>-1</sup> на основе полного расчета частот и абсолютных интенсивностей нормальных колебаний молекулы и их сопоставления с экспериментальными данными. Выявлены две группы спектральных признаков оксиметильного заместителя гидроксильной группы у атома C<sub>(1)</sub> в глюкопиранозиде: полосы поглощения средней интенсивности, обусловленные характеристическими колебаниями заместителя, и сильные полосы, вызванные своеобразным «взаимодействием» многих структурных фрагментов.

Наиболее применимы для спектроскопического анализа признаки второй группы, резко проявляющиеся в спектре. К ним относятся возникновение интенсивных пиков на частотах 1401 и 1222 см<sup>-1</sup> и усложнение структуры контура сложной мультиплетной полосы в диапазоне 1150-950 см<sup>-1</sup>, обусловленной СО колебаниями.

Установлены и объяснены закономерности формирования структуры сложной мультиплетной полосы в диапазоне 1150–950 см<sup>-1</sup>. Наличие оксиметильной группы приводит к появлению выступов на высокочастотном крыле полосы, высокочастотному сдвигу самой интенсивной компоненты полосы и выделению узкого интенсивного пика при 992 см<sup>-1</sup>, имеющего плечи на частотах 1002 и 961 см<sup>-1</sup>. Высокочастотное крыло полосы формируется деформационными колебаниями оксиметильной группы. Все остальные составляющие полосу компоненты связаны со смешанными валентными колебаниями боковых связей С-О и связей С-С пиранозного остова. Изолированная интенсивная низкочастотная компонента полосы вызвана большим участием в смешанных валентных колебаниях связей С-О оксиметильной группы.

**ПРИМЕНЕНИЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ МОЛЕКУЛ  
 $\alpha$ -АМИНОКИСЛОТ МЕТОДОМ *ab initio* ДЛЯ ПРЕДСКАЗАНИЯ ИХ  
РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ В АРИЛСУЛЬФОНИЛИРОВАНИИ**

**Л. Б. Кочетова, Т. П. Кустова**

*Ивановский государственный университет*

Одним из перспективных направлений развития современной химии являются QSAR-исследования, направленные на поиск дескрипторов молекулярной структуры для корректного прогнозирования реакционной способности молекул в разных процессах. Большое внимание уделяется природным объектам, в частности, белкам и их мономерам –  $\alpha$ -аминокислотам.

На протяжении ряда лет нами проводятся исследования кинетических закономерностей арилсульфонилирования аминов разных классов, в том числе  $\alpha$ -аминокислот. Представляло интерес применить квантово-химические расчеты для предсказания их реакционной способности в изучаемом процессе и проверить корректность прогнозирования на практике. Нами выполнен *ab initio*-расчет электронных, структурных и энергетических характеристик молекул реагентов: арилсульфонилхлоридов, а также незаряженных и анионных форм аминокислот (в базисах 6-31 G<sup>\*\*</sup> и 6-31++G<sup>\*\*</sup> соответственно). Анализ результатов квантово-химических расчетов геометрических характеристик молекул  $\alpha$ -аминокислот показал, что существенных изменений в структуре реакционного центра – аминогруппы – в ряду нативных аминокислот не происходит. Вместе с тем электронные характеристики рассматриваемых молекул ( $q_N$ ,  $E_{НОМО}$ ,  $C_{p_z}$ ) претерпевают некоторые изменения и поэтому могут рассматриваться как индексы реакционной способности (ИРС). Более высокие величины  $E_{НОМО}$  анионных форм молекул  $\alpha$ -аминокислот свидетельствуют в пользу их большей реакционной способности по сравнению с нейтральными формами, на что указывают и данные кинетического эксперимента. Для пролина, проявляющего самую высокую реакционную способность в арилсульфонилировании, наблюдаются наибольшие отрицательные значения заряда на аминогруппе и величины вклада  $p_z$ -АО атома азота в ВЗМО.

Работа выполнена в рамках проекта РНП.2.2.1.1.7181 Министерства образования и науки РФ.

## ОБ ОСОБЕННОСТИ МОДЕЛЬНОГО ПРЕДСТАВЛЕНИЯ МАКРОСИСТЕМЫ В СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКЕ ГИББСА

А.Ф. Крылов

*\*Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского*

Особенностью «статистической отрасли механики», предложенной Д. Гиббсом, является необходимость мысленной индивидуализации, нумерации атомных частиц, образующих макросистему. В этом случае распределение объектов статистического ансамбля по механическим состояниям можно представить как

$$d\omega(q,p)=\{\exp[(\Psi-H(q,p))/\Theta]\}dqdp, \quad (1)$$

с условием нормировки  $1=\int\{\exp[(\Psi-H(q,p))/\Theta]\}dqdp$ .

В статистической физике, основанной на классических представлениях, дополнительно к (1) можно записать распределение

$$dW(q,p)=\{\exp[(F-H(q,p))/\Theta]\}(dqdp/h^r), \quad (2)$$

с условием нормировки  $1=\int\{\exp[(F-H(q,p))/\Theta]\}(dqdp/h^r)$ .

Уравнение (2) характеризует распределение объектов статистического ансамбля по физическим микросостояниям тела. Связь между  $d\omega$  и  $dW$  имеет вид  $dW=N!d\omega$  и отражает тот факт, что физическое микросостояние реализуется рядом механических состояний в количестве, равном числу перестановок одинаковых атомов.

К классической статистической физике относится также распределение объектов статистического ансамбля по числу частиц и физическим микросостояниям

$$dW(\{q,p\}_N)=\exp[(\Omega-H(\{q,p\}_N)+\mu N)/\Theta]\{dqdp\}_N/h^{rN} \quad (3)$$

с условием нормировки  $1=\int\exp[(\Omega-H(\{q,p\}_N)+\mu N)/\Theta]\{dqdp\}_N/h^{rN}$ .

При пренебрежении флуктуациями числа частиц, распределение (3) совпадает с распределением (2). Распределения, которое в пренебрежении флуктуациями числа частиц в системе переходило бы в каноническое распределение (1), не существует.

Таким образом, содержанием статистической механики является только тот раздел статистической физики, который связан с выводом канонического и микроканонического распределений Гиббса, являясь теоретическим базисом статистической физики в целом.

**СВЯЗЬ СТРОЕНИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ НЕКОТОРЫХ АЗОЛОВ С ИХ  
УДЕРЖИВАНИЕМ В УСЛОВИЯХ ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОГО  
ВАРИАНТА ВЭЖХ**

**С. В. Курбатова\*, Б. Р. Сайфутдинов\*, В. В. Мешковая\*\***

*\*ГОУ ВПО «Самарский государственный университет»*

*\*\*ГОУ ВПО «Самарский государственный технический университет»*

При решении проблемы “структура-свойство” или “структура-активность” (QSPR-QSAR) весьма перспективным представляется исследование хроматографического удерживания биологически активных веществ в условиях обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ), позволяющее изучать процессы, происходящие в клеточных мембранах и моделировать биохимические процессы.

В работе изучены закономерности удерживания циклогексил-, фенил-, тиенил-, селенил-замещенных 5-тетразолов, 1,3,4-оксадиазолов и тетразинов, обладающих широким спектром биологической активности, в условиях ОФ ВЭЖХ на октадецилсиликагеле с использованием водно-ацетонитрильных элюентов. Результаты расчета электронных и структурных характеристик исследованных азолов полуэмпирическим методом РМЗ с полной оптимизацией геометрии молекул использованы для создания модели удерживания этого класса гетероциклов. Расчет величины электронной плотности на гетероатомах показал, что к донорно-акцепторным взаимодействиям с компонентами подвижной фазы способен лишь «пиридиновый» атом азота гетероциклов. Вычисленные значения коэффициента распределения в системе н-октанол-вода, характеризующего липофильность молекул, показали близость сродства к сорбенту фенил- и тиенилзамещенных оксадиазолов, что объясняет сопоставимые величины дифференциальных мольных энергий сорбции этих соединений. Исследованы корреляции между рассчитанными величинами дипольного момента тетразинов и логарифмом фактора удерживания. Установлено, что увеличение поляризуемости в ряду азолов с одинаковым дипольным моментом ведет к линейному увеличению фактора удерживания. В целом показана справедливость модели Хорвата по отношению к исследованным соединениям.

## ФОТОДЕСТРУКЦИЯ ХЛОРОФИЛЛА В ХИМИЧЕСКИХ МОДЕЛЯХ ФОТОСИНТЕЗА

**А. В. Лобанов, О. В. Неврова, Г. Г. Комиссаров**

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук,  
Москва*

Химические модели фотосинтеза позволяют изучать структурно-функциональные особенности фотосинтетического аппарата растений. В настоящей работе исследована фотодеструкция хлорофилла в ряде искусственных систем.

Превращения, которые претерпевает хлорофилл (Хл) при облучении видимым светом, включают в себя разрыв хлорофиллового макроцикла, приводящий к бесцветным О-содержащим продуктам ( $\lambda_{abs} \leq 350$  нм) и/или элиминирование  $Mg^{2+}$  с образованием феопитина (Фф), что проявляется в трансформации полос поглощения. Общей особенностью фотодеструкции Хл во всех изученных нами химических моделях является ее автоускорение при агрегации Хл, например, в этаноле – при  $[Хл] > 10^{-4}$  М, на силикагеле – при превышении монослоя, в мицеллах – в количестве 20 молекул Хл на 1 мицеллу и выше. В агрегатах Хл фотодеструкция осуществляется по типу  $Хл^* + Хл$ , тогда как при низкой концентрации (количестве) Хл скорость фотодеструкции определяется содержанием растворенного кислорода или другого окислителя. Образование Фф происходит на большой глубине фотодеструкции и только в случае полярного микроокружения (фотосистема I, белки, полярные полимеры, этанол, вода/этанол), но не наблюдается для систем с липидами и в мицеллах. Дополнительное введение в системы  $H_2O_2$ , как правило, ускоряет фотодеструкцию Хл (исключение – комплексы Хл с поливинилпирролидоном). В химических моделях Хл значительно устойчивее, чем в природной ФСІ. Наибольшая стабильность характерна для Хл в адсорбированной форме.

Работа выполнена при поддержке грантом НШ-5236.2006.3.

## СТРУКТУРНО-ФУНКЦИОНАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФРАГМЕНТОВ ПРИРОДНЫХ ФОТОСИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ $\beta$ -КАРОТИН

**А. В. Лобанов, М. А. Янович, Г. Г. Комиссаров**

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук,  
Москва*

В работе исследована стабильность  $\beta$ -каротина (БК) и его способность фотокатализировать распад  $H_2O_2$  в моделях каротин-содержащих фрагментов фотосистем, - в комплексах с альбумином (БСА) и в составе мицелл бромидоцетилтриметиламмония (ЦТАБ). В системах БК-БСА в комплексе с 1 макромолекулой БСА находилось 1, 2, 4, 6 или 8 молекул БК, а в БК-ЦТАБ на 1 мицеллу приходилось 40, 55, 70 или 110 молекул БК. В реакции распада  $H_2O_2$  фотокаталитическую активность проявляли только комплексы БК с БСА, тогда как БК в мицеллах ЦТАБ оказался неактивным. Наблюдаемое различие в поведении БК можно было связать либо со значительной агрегацией БК в ЦТАБ, либо с недоступностью БК для атаки  $H_2O_2$ , поскольку молекулы БК расположены в гидрофобном слое углеводородных заместителей ЦТАБ (в ядре мицеллы).

Известно, что агрегация БК приводит к снижению его устойчивости. Мы рассмотрели фотоокисление БК в составе БСА и ЦТАБ в растворах  $H_2O_2$  в зависимости от pH. В кислой среде протоны «разрыхляют» мицеллы ЦТАБ и нарушают третичную структуру БСА. При этом стерические ограничения тепловой молекулярной подвижности БК снижаются, агрегаты БК могут распадаться внутри мицеллы или макромолекулы, что замедлит (авто)фотоокисление. Действительно, в кислой среде, скорость фотоокисления БК снижалась. В отсутствие  $H_2O_2$  фотоокисление БК в БСА тормозилось, а в ЦТАБ протекало с той же скоростью. Это подтверждает вывод о недоступности молекул БК в прямых мицеллах ЦТАБ для контакта с  $H_2O_2$ . Система БК-БСА 1/1 (мол.) характеризуется максимальной устойчивостью и фотокаталитической активностью.

Работа выполнена при поддержке грантом НШ-5236.2006.3.

**ИЗУЧЕНИЕ КОНФОРМАЦИОННЫХ СВОЙСТВ  
МОЛЕКУЛ МЕТИЛФЕНИЛСУЛЬФИДА  $C_6H_5SCH_3$   
И ТРИФТОРМЕТИЛФЕНИЛСУЛЬФИДА  $C_6H_5SCF_3$**

**Н.Г. Лобанова, Н.И. Гиричева**

*Ивановский государственный университет*

Данная работа посвящена квантово-химическому исследованию конформационных свойств молекул метилфенилсульфида  $C_6H_5SCH_3$  и трифторметилфенилсульфида  $C_6H_5SCF_3$ . Исследование проводилось с помощью программы Gaussian'03 двумя разными методами с использованием одного и того же базиса: RHF/6-31G\* и B3LYP/6-31G\*.

Расчет методом RHF показал, что молекула  $C_6H_5SCH_3$  неплоская. Барьер внутреннего вращения  $V_0$  группы  $SCH_3$  относительно связи  $C_{sp^2}-S$  равен 1,2 ккал/моль. Согласно расчету молекулу можно рассматривать как жесткую.

Расчет методом B3LYP указывает на то, что молекула  $C_6H_5SCH_3$  имеет две конформации (плоскую и ортогональную). Максимуму потенциала внутреннего вращения соответствует структура, в которой угол связи  $S-CH_3$  относительно плоскости группы  $C_6H_5$  составляет примерно  $60^\circ$ . Ортогональной конформации соответствует менее глубокий минимум энергии ( $V_0=0,52$  ккал/моль). Такая форма потенциала соответствует экспериментальным данным.

Для анализа конформационных свойств молекулы  $C_6H_5SCF_3$  были рассчитаны потенциальные функции внутреннего вращения для двух торсионных координат: вращения группы  $SCF_3$  относительно связи  $C_{sp^2}-S$  и группы  $CF_3$  относительно связи  $S-C_{sp^3}$ .

В методе RHF функция  $U(CCSC)$  имеет четко выраженный минимум при  $CCSC = 90^\circ$  и высокий барьер внутреннего вращения ( $V_0 = 4,0$  ккал/моль). Таким образом, метод RHF определяет молекулу как жесткую. По расчетам B3LYP молекуле  $C_6H_5SCF_3$  так же соответствует ортогональное расположение группы  $SCF_3$  относительно плоскости группы  $C_6H_5$  (при  $V_0=2,1$  ккал/моль).

Исследование внутреннего вращения группы  $CF_3$ , выполненное методом B3LYP, показало, что минимум энергии соответствует анти-положению связи  $C_{sp^2}-S$  и одной из связей  $C-F$ , а максимум энергии – син-положению этих связей.

## **QSAR АНАЛИЗ НА ОСНОВЕ ЦИРКУЛЯРНЫХ МОДЕЛЕЙ МОЛЕКУЛ. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ 1,4- БЕНЗДИАЗЕПИНОВ НА ИХ АФФИНИТЕТ.**

**Ляховский А.В., Кузьмин В.Е., Артеменко А.Г., Н.А.Ткачук,  
С.Ю.Макан**

*Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины,  
Люстдорфская дорога 86, Одесса, 65080, Украина, +380-482-652012,  
e-mail: [ldqsar@rambler.ru](mailto:ldqsar@rambler.ru)*

Методология решения задач структура-свойства основана на сравнительном анализе структур соединений, целевые свойства которых известны. Необходимая для этого оценка подобия молекулярных структур может быть реализована по трем основным направлениям:

1. Оценка подобия геометрических моделей молекул - сферы, эллипсоиды, поликубические многогранники.
2. Непосредственное наложение молекул друг на друга с оценкой степени несовпадения.
3. Декомпозиция молекул на структурные фрагменты и построение метрики на основе этих фрагментов.

Нами был разработан подход, являющийся, в определенной степени, симбиозом первых двух направлений. Суть подхода заключается в моделировании молекул произвольной структуры в виде псевдоцикла, построение которого осуществляется модифицированным методом ветвей и границ. Распределение атомных параметров по псевдоциклу образует спектр молекулы. Проводя его Фурье преобразование, получаем набор гармоник, на основе которых вычисляются структурные параметры молекул. Таким образом, удастся универсализировать систему структурных параметров молекул произвольного строения для решения задач «структура-свойства».

Для демонстрации эффективности разработанного подхода была проанализирована выборка производных 1,4-бенздиазипин-2-она. Целевое свойство – аффинитет к периферическим бенздиазипиновым рецепторам.

Полученные QSAR модели обладают высокой надежностью (коэффициент детерминации в условиях скользящего контроля  $Q^2=0,87$ ). На основе полученных моделей выявлены структурные факторы, ответственные за проявление активности.

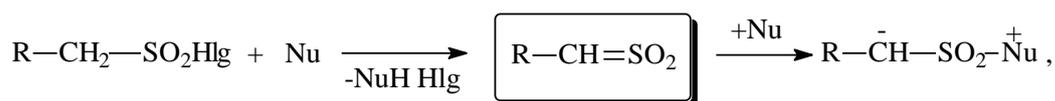
**СТРУКТУРА АДДУКТОВ МОНО- И ДИМЕРОВ ТИОАЛЬДЕГИД-S,S-  
ДИОКСИДОВ С ТРЕТИЧНЫМИ АЛИФАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ И  
ПУТИ ИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В РАСТВОРАХ**

**С.Н. Лящук**

*Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко НАН*

*Украины, ул.Р.Люксембург 70, 83114, Донецк, Украина, [lyaschuk@skif.net](mailto:lyaschuk@skif.net)*

Сульфены (S,S-диоксиды тиокарбонильных соединений) принадлежат к числу весьма реакционноспособных и нестабильных соединений. Они образуются, в частности, при взаимодействии алкансульфонилгалогенидов с третичными аминами в органических растворителях и легко реагируют с избытком амина, что приводит к соответствующим аддуктам:



где R = H, Alk, Ar, Het; Nu = N(Alk)<sub>3</sub>.

Путем применения полуэмпирических приближений MNDO, MNDO-d, AM1, PM3 изучены структурные особенности аддуктов триалкиламинов (триметиламин, триэтиламин, хинуклидин) с сульфеном и его димером. Сопоставлением полученных результатов с данными рентгеноструктурного анализа показано, что наиболее точное описание достигается при использовании приближения PM3. Длина связи r(C-S) в изученных аддуктах близка к таковой в тиоформальдегиде, а также сульфине (тиоформальдегид-S-монооксиде, H<sub>2</sub>C=S=O). Это противоречит традиционным представлениям о природе аддуктов сульфен-триалкиламин, как о цвиттерионных соединениях H<sub>2</sub>C(-)-SO<sub>2</sub>NR<sub>3</sub>(+) - азот триалкиламина находится на слишком большом расстоянии от атома серы сульфена (1,95 Å), чтобы привести к значительному увеличению длины и разрыву связи C=S. Приведенные факты дают повод записать структуру подобных аддуктов в виде R<sub>2</sub>C=SO<sub>2</sub>←NR<sub>3</sub>' и рассматривать их как достаточно слабые донорно-акцепторные комплексы, которые принадлежат к классу стереохимически нежестких молекулярных систем. Изученные аддукты легко распадаются в растворе при нагревании с образованием ряда олигомеров сульфена.

## **ГИПОТЕТИЧЕСКИЙ СЦЕНАРИЙ МАТРИЧНОГО СИНТЕЗА ИОННЫХ КАНАЛОВ ЗЕРКАЛЬНОГО АНТИПОДА ПРИРОДНОЙ КЛЕТКИ**

**И.В. Марков, М.Г. Ляпин, А.С. Коротина, А.В. Дмитриев, В.А. Твердислов\***

*Липецкий филиал ОРАГС, \*Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова*

Модельные D-изомеры каналов с модифицированной первичной структурой теоретически могут продуцироваться в клетке при условии, что ее нуклеиновые и рибонуклеиновые кислоты включают L-сахара, а ферменты – D-аминокислоты. В этом случае возможны два взаимоисключающих сценария матричного синтеза таких каналов. Первый сценарий связан с тем, что ген «зеркальной клетки», кодирующий данную аминокислотную последовательность должен отличаться от гена, кодирующего природный калиевый канал. Второй сценарий теоретически возможен при сохранении нуклеотидной последовательности гена, кодирующего аминокислотную последовательность природного калиевого канала. Это изменение может быть следствием преобразования единого универсального генетического кода. В результате проведения численного эксперимента установлено, что для получения первичной структуры любого D-белка, функционально эквивалентного природному, достаточно комбинации 10 аминокислот: G, A, S, C, D, N, K, H, F, P. В таком «зеркальном мире» таблица генетического кода будет включать 10 аминокислот. При этом стерические напряжения в белках, обусловленные изомеризацией его аминокислот, снимали методами молекулярной динамики в интервале 2пс и шагом 0.001пс. При построении функции потенциальной энергии молекулы мы использовали представление и параметризацию силового поля AMBER. Данный выбор обоснован тем, что силовое поле AMBER было параметризовано для исследования структуры и динамики белков и нуклеиновых кислот. Для исследования интегральных характеристик модельных D-изомеров каналов мы использовали подход, основанный на теории абсолютных скоростей реакций Эйринга с комбинированным энергетическим профилем. Если предполагать, что ДНК будет составлена из четырех оснований, то в данном случае достаточным будет дублетный код, кодирующий 16 аминокислот, а не триплетный код с 64 кодонами. При этом уменьшение в 2 раза количества аминокислот приведет к существенному уменьшению разнообразия структур и функций белков.

## ПРОГРАММА КОМПЬЮТЕРНОГО СИНТЕЗА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

**А.А. Мельников, И.И. Баскин, В.А. Палюлин, Н.С. Зефирова**

*Институт физиологически активных веществ РАН,  
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*

Представлены результаты разработки программы для автоматизации планирования синтеза органических соединений, основанной на комбинации подходов эмпирического и неэмпирического компьютерного синтеза. Программа ориентирована на планирование синтеза высокоэнергетических соединений, однако в дальнейшем она может быть адаптирована и для других классов органических соединений.

Для реализации эмпирического подхода была создана база данных, содержащая 880 реакций. С помощью автоматических процедур были определены реакционные центры и построена иерархия обобщенных реакций. В обобщенных реакциях присутствует лишь реакционный центр исходной реакции и некоторое его окружение, что позволяет использовать их для обоснования осуществимости новых реакций.

Предложен новый алгоритм формирования структур-предшественников, основанный на использовании отпечатков (fingerprints) молекулярных графов. Для поиска структур-предшественников нужно найти для заданной структуры все присутствующие в базе подструктуры, являющиеся продуктами обобщенных реакций. При помощи SQL запроса с операцией побитового умножения отпечатков можно быстро осуществить предварительный отбор обобщенных реакций, потенциально применимых к рассматриваемой структуре. Кроме этого отпечатки структур используются в базе данных реакций для поиска соединений по заданному молекулярному фрагменту.

Программа написана на языке Java и имеет удобный графический пользовательский интерфейс. В качестве СУБД используется MySQL.

**АКТИВАЦИОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ CF<sub>3</sub>-РОТОРА,  
ЗАТОРМОЖЕННОГО NO<sub>2</sub>-ГРУППОЙ В АНИОН-РАДИКАЛЕ  
ПАРА(БИС)ТРИФТОРМЕТИЛНИТРОБЕНЗОЛА И ОСОБЕННОСТИ  
ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СПЕКТРА ЭПР.**

**П.В. Мельников<sup>а</sup>, Л.А. Шундрин<sup>б</sup>, Е.А. Поленов<sup>а</sup>**

<sup>а</sup> *Московская государственная академия тонкой химической технологии (МИТХТ)  
им. М.В. Ломоносова*

<sup>б</sup> *Институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова Сибирского отделения  
Российской академии наук*

Анион-радикал пара(бис)трифторметилнитробензола 2,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NO<sub>2</sub><sup>•-</sup> (I) был получен стационарной катодной генерацией в ДМФА. Была изучена температурная зависимость спектра ЭПР при 205-300 К. Модуляция СТС, вызвана медленным заторможенным вращением CF<sub>3</sub>-группы, соседней с NO<sub>2</sub>-группой. Спектры ЭПР были записаны в виде числовых массивов по 4096 точек.

Реконструкция СТС выполнялась с помощью разработанного нами комплекса программ на языке Object Pascal в операционной системе Windows®. Критерием оптимизации является минимум суммы квадратов разностей ординат в модельном и экспериментальном числовых массивах.

У нижней границы изученного интервала температур CF<sub>3</sub>-группа равновесно ориентирована, и структура статической π-сопряжённой части AP I характеризуется локальной симметрией C<sub>s</sub>, в которую не включена вторая свободно вращающаяся CF<sub>3</sub>-группа, удалённая от NO<sub>2</sub>-группы. Точка начала заторможенного вращения (229 К) отвечает разновидности фазового перехода II рода, происходящего в анион радикальной составляющей ион-радикальной соли, образующейся в наложенном магнитном поле в малой концентрации (10<sup>-3</sup> моля).

У верхней границы интервала температур наблюдается полное уширение компонент фторной СТС, но режим быстрого движения на изученном интервале не достигается.

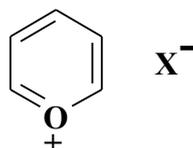
Энергия активации равна E\* = 35 ± 1 кДж/моль, и это значение максимально среди активационных параметров марковских движений изученных до настоящего времени свободных радикалов.

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ  
СТРУКТУРЫ ПРОТИВОИОНА И ЭФФЕКТА СРЕДЫ НА  
УСТОЙЧИВОСТЬ И АРОМАТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АРОМАТИЧЕСКИХ  
КАТИОНОВ НА ПРИМЕРЕ КАТИОНА ПИРИЛИЯ**

**А.А. Милов**

*ИОНЦ РАН*

При помощи квантово-химических расчетов методами *ab initio* (MP2(full)/6-311++G\*\*) и теории функционала плотности (B3LYP/6-311++G\*\*) исследованы комплексы катиона пирилия **I** в условиях газовой фазы и в двух растворителях различной природы (бензол и ДМСО).



**I**, X= F, Cl, Br, BF<sub>4</sub>, ClO<sub>4</sub>

Проведенные расчеты показывают, что противоионы играют принципиальную роль в стабилизации ароматической системы катиона пирилия. Стабилизация осуществляется, как за счет переноса электронной плотности, так и за счет сильного донорно-акцепторного взаимодействия с ароматической системой. В случае галогенидов ковалентная составляющая взаимодействия доминирует и нарушает ароматичность гетерокольца в газовой фазе и неполярных растворителях. В полярных растворителях ковалентная составляющая сводится к минимуму и стабилизируется (за исключением фторида) межмолекулярный комплекс с переносом заряда. Наиболее оптимальными противоионами для стабилизации катиона пирилия во всех средах являются анионы BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> и другие сложные анионы.

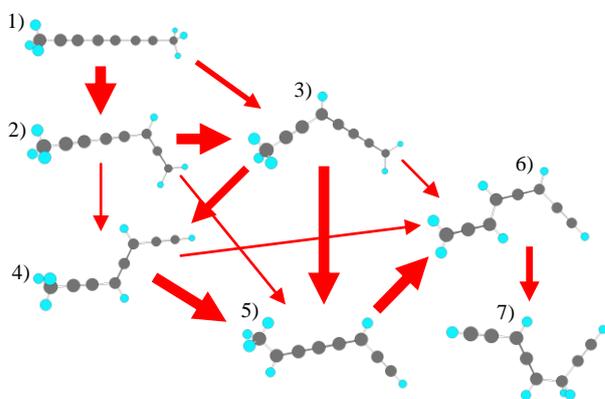
# МАТРИЦЫ СМЕЖНОСТИ И ГРАФЫ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

И. В. Михайлов

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН.*

Громадное множество молекулярных объектов и химических превращений исходного продукта, оценить которые даже грубо на основании интуитивных соображений не представляется возможным, приводит к мысли о необходимости разработки простых приёмов своеобразного мониторинга реакций. Возможные «реакционные связи» во множестве взаимопревращающихся структур предлагается описывать в форме матрицы смежности и разветвленного графа (дерева) наиболее вероятных химических превращений.

Определяющий вероятность реакции интеграл перекрывания собственных функций резонирующих состояний комбинирующих подструктур пропорционален  $\exp(-b^2)$ . Здесь  $b^2$  – норма вектора сдвига дна ямы одной подструктуры относительно дна ямы другой в многомерном пространстве нормальных координат первой подструктуры. Если значения  $\exp(-b^2)$  использовать в качестве элементов матрицы, порядок следования столбцов и строк которой принят соответствующим выбранным номерам структур, то получается матрица, которую можно назвать матрицей смежности для совокупности химических превращений. Если, далее, распределить такие значения по нескольким интервалам (например, быстрые, средние и медленные), то можно построить систему графов.



В качестве примера рассчитана матрица смежности для изомер-изомерных превращений ряда простых соединений с общей брутто-формулой  $C_8H_6$  и вид соответствующего графа приведён на рисунке.

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КЛЮЧЕВЫХ  
СТАДИЙ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ  $\eta^3$ -АЛЛИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ  
ПАЛЛАДИЯ ИЗ СОПРЯЖЕННЫХ ДИЕНОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ**

**Т.А. Морозова, Р.С. Шамсиев, А.П. Белов**

*Московская государственная академия тонкой химической технологии*

*им. М. В. Ломоносова*

$\eta^3$ -Аллильные комплексы палладия (II) являются ключевыми интермедиатами процессов окисления сопряженных диенов в полифункциональные кислородсодержащие соединения. Исследование механизма образования данных комплексов позволяет получить информацию, необходимую для управления регио- и стерео-селективностью окислительных превращений.

Целью настоящей работы было квантово-химическое моделирование ключевых стадий процесса образования аллильных комплексов палладия из сопряженных диенов различного строения: бутадиена, 2-метил-бутадиена (изопрена), пентадиена, *транс,транс*-2,4-гексадиеновой (сорбиновой) кислоты.

Все исследованные субстраты, за исключением бутадиена, являются несимметрично замещенными диенами, а, следовательно, в образующихся аллильных комплексах возможно проявление позиционной изомерии и диастереомерии. Экспериментально (методом ЯМР-спектроскопии) показано, что в случае изопрена взаимодействие с Pd протекает региоспецифично. В случае сорбиновой кислоты взаимодействие протекает регио- и стереоспецифично. Для *цис*- и *транс*-пентадиена реализуется как позиционная изомерия, так и диастереомерия.

В рамках метода функционала плотности было проведено квантово-химическое моделирование ключевых стадий взаимодействия палладия (II) с указанными диенами. Полученные термодинамические и активационные характеристики отдельных стадий позволили выявить причины регио- и стереоселективности исследованных процессов.

## QSAR АНАЛИЗ АНТИГЕРПЕТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИМПЛЕКСНОГО МЕТОДА

Муратов Е.Н.<sup>1</sup>, Артеменко А.Г.<sup>1</sup>, Волинецкая И.Л.<sup>1</sup>, Шмидтке М.<sup>2</sup>, Макаров  
В.А.<sup>3</sup>, Рябова О.Б.<sup>3</sup>, Вюцлер П.<sup>2</sup>, Хромов А.И.<sup>1</sup>, Кузьмин В.Е.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины,  
Люстдорфская дорога 86, Одесса, 65080, Украина, +380487225127, e-mail:  
[xpom@farlep.net](mailto:xpom@farlep.net)

; <sup>2</sup>Institute of Virology and Antiviral Therapy, Friedrich Schiller University, Jena,  
Germany; <sup>3</sup>Государственный научный центр по антибиотикам, Москва, Россия.

Известно, что 90% всех инфекционных болезней составляют вирусные заболевания, которые наносят большой вред здоровью людей, поэтому химиотерапия вирусных инфекций представляет собой одно из наиболее актуальных направлений современной вирусологии, а выявление веществ и других факторов, подавляющих возникновение и распространение инфекций входят в группу задач первостепенной важности.

В настоящей работе был использован метод QSAR на основе симплексного представления молекулярной структуры для поиска связи между структурой производных *N,N'*-(бис-5-нитропиримидил)-диспиротрипиперазина и 2-амино-3-нитропиразол[1,5- $\alpha$ ]пиримидина и их 1) антивирусной активностью по отношению к вирусу простого герпеса HSV-1, штамм Купка; 2) цитотоксичностью на GMK-клетках; 3) индексом селективности (отношение цитотоксичности к антивирусной активности).

Статистические характеристики 2D QSAR моделей, полученных при помощи PLS метода, являются вполне удовлетворительными ( $R^2 = 0.84-0.93$ ,  $Q^2 = 0.61-0.87$ ,  $R^2_{\text{test}} = 0.42-0.89$ ).

По результатам проведенного QSAR анализа были выделены молекулярные фрагменты, способствующие и препятствующие проявлению изучаемых свойств. На основании прогноза были отобраны для дальнейших экспериментальных исследований соединения, обладающие высокой антивирусной активностью.

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
НЕКОТОРЫХ КЛАСТЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ БОРА С ЭКЗО-  
ПОЛЕЭДРИЧЕСКИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ.**

**Ю.С. Нагаев, Т.А. Морозова, Н.А. Вотнинова, К.Ю. Жижин, Н.Т. Кузнецов**

*Московская Государственная академия тонкой химической технологии  
им. М.В. Ломоносова; Институт общей и неорганической химии им. Н.С.  
Курнакова.*

Данная работа направлена на подробное изучение применимости квантово-химических расчетных методов, таких как метод Хартри-Фока и метод функционала плотности в варианте B3LYP, к *клозо*-декаборатному и *клозо*-додекаборатному анионам, а также к ряду их производных. Сопоставление расчетных и экспериментальных данных позволило нам выявить ряд оптимальных расчетных методов, позволяющих наиболее точно описать спектральные и геометрические характеристики данного класса соединений.

Показано, что квантово-химические методы Хартри-Фока и функционала плотности (B3LYP) могут быть для расчета геометрии и спектральных данных кластерных соединений бора. Оба метода дают весьма точное приближение к экспериментальным геометрическим параметрам кластеров бора.

Выявлены закономерности лучшего приближения к экспериментальным данным ИК-спектроскопии для различных типов колебаний. Экспериментальные значения частот нормальных колебаний, различных в ИК-спектре, передаются достаточно точно методом функционала плотности. Метод Хартри-Фока систематически завышает значения частот валентных колебаний связей В-Н.

Для предсказания спектров ЯМР  $^{11}\text{B}$  кластеров наиболее подходит метод GIAO, рассчитанный с помощью метода Хартри-Фока для геометрии, оптимизированной на уровне метода функционала плотности в наиболее полных базисах. Показано, что значения расчетных констант экранирования в большей степени зависят от «правильной» геометрии, чем от выбора расчетного метода или полноты базиса. Также прослежена зависимость изменения положения сигналов в спектрах  $^{11}\text{B}$  ЯМР при различных типах заместителей.

**К ВОПРОСУ О ЗАРЯДОВОЙ ЗАВИСИМОСТИ КОНСТАНТ СТЪ В  
СПЕКТРАХ ЭПР ОРГАНИЧЕСКИХ  $\pi$ -РАДИКАЛОВ**

**Б.К. Новосадов<sup>а</sup>, Е.А. Поленов<sup>б</sup>, Д.М. Смекалкин<sup>б</sup>**

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

<sup>б</sup> *Московская государственная академия тонкой химической технологии (МИТХТ)  
им. М.В. Ломоносова*

Необходимые для анализа динамических эффектов в спектрах ЭПР алкилзамещённых  $\pi$ -радикалов конформационные функции стереоцифических констант изотропного сверхтонкого взаимодействия (ИСТВ) с ядрами  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ , были выведены на основе орбитально-симметричного анализа. В обобщённом уравнении Хеллера-Мак-Коннелла (1) константа  $\beta$ -ядерного ИСТВ является линейным откликом  $\pi$ -спиновой заселённости соседнего радикального центра:

$$a(\mathcal{G}) = R(\mathcal{G}) \rho^\pi = (B_0 + B_2 \cos^2 \mathcal{G} + Q \sin 2\mathcal{G}) \rho^\pi, \quad (1)$$

где  $\rho^\pi$  -  $\pi$ -электронная спиновая заселённость атома радикального центра, и  $Q=0$  для  $\text{CH}_3$ - и  $\text{CF}_3$ - групп. Моделируя изоэлектронное замещение атома F, удаётся выявить пределы изменения функций  $R(\mathcal{G})$ . Согласно расчётам НХФ, в ряду радикалов  $\bullet\text{C}(\text{CF}_3)_3$ ,  $\bullet\text{C}_2(\text{CF}_3)_4$ ,  $\bullet\text{C}_3(\text{CF}_3)_5$ ,  $\bullet\text{C}_4(\text{CF}_3)_6$ ,  $\bullet\text{C}_5(\text{CF}_3)_7$ ,  $\bullet\text{C}_6(\text{CF}_3)_8$  имеют место осцилляции значений  $R^{\text{F}}(\text{CF}_3)$ , что согласуется с экспериментом. Например, в анион-радикале  $\bullet\text{C}_2(\text{CF}_3)_4$  (I)  $a^{\text{F}}(\text{I}) = 22$  Э, и  $\rho^\pi = 1/2$ , а в радикале  $\bullet\text{H}_2\text{C}-\text{CF}_3$  (II)  $a^{\text{F}}(\text{II}) = 29.9$  Э, и  $\rho^\pi = 1$ , и отношение равно  $[R^{\text{F}}(\text{CF}_3)^{\bullet}]/[R^{\text{F}}(\text{CF}_3)^{\ominus}] \approx 1.5$ .

Роль электронного избытка или дефицита по отношению к нейтральной частице (заряда ион- радикала) объясняется параметрами Слэтера, зависящими от зарядов экранирования и определяющими радиальную асимптотику АО.

С увеличением числа электронов в оболочках изоструктурных частиц они должны уменьшаться, и в анион-радикале они меньше, а в катион-радикале больше, чем в нейтральном радикале. В обратной последовательности меняются угловые множители в уравнении (1). У анион-радикала они должны увеличиться по сравнению с нейтральной частицей.

**QSAR АНАЛИЗ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ РЗЭ  
РАЗЛИЧНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 2-ОКСО-4-ГИДРОКСИХИНОЛИН-3-  
КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ОСНОВЕ ИНФОРМАЦИОННО-  
СИМПЛЕКСНОГО ПОДХОДА**

**Огниченко Л.Н., Кузьмин В.Е., Артеменко А. Г., Антонович В. П., Егорова**

**А. В., Александрова Д. И.**

*Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины,*

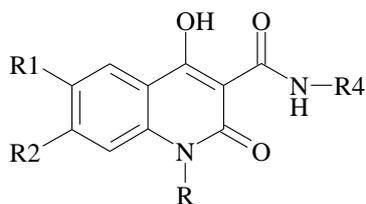
*Одесса 65080, Люстдорфская дорога 86, тел: +380487225127,*

*e-mail: victor@farlep.net*

Разработанная ранее концепция информационного поля (ИП) молекулы оказалась мощным инструментом для исследования молекулярной структуры и решения задач «структура – свойства» [1]. В рамках концепции ИП каждый атом «чувствует» информационное влияние всех остальных атомов молекулы. Характер такого влияния зависит как от свойств атомов, положенных в основу построения ИП, так и от их взаимного положения.

Была предложена схема расчета новых структурных параметров в рамках симплексного представления молекулярной структуры [2], где для дифференциации симплексов использовались потенциалы информационных полей на атомах. Информационные поля молекул взвешивались по различным атомным свойствам (заряд, липофильность, поляризуемость и т.д.).

В настоящей работе продемонстрирована эффективность симплексного описания молекул на основе атомных информационных потенциалов для анализа влияния структуры производных 2-оксо-4-гидроксихинолин-3-карбоновой кислоты на время жизни и квантовый выход люминесценции комплексов ионов Eu (III) и Tb (III). Выявлены структурные фрагменты молекул, которые способствуют и препятствуют повышению времени жизни и квантового выхода люминесценции комплексов.



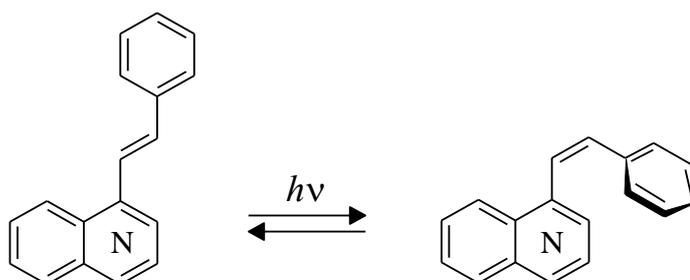
1. V.E. Kuz'min, L.N. Ognichenko, A.G. Artemenko//J.Mol.Mod.-2001.-№ 7, p. 278-285.
2. V.E. Kuz'min, A.G. Artemenko, P.G. Polischuk, E.N. Muratov, et al. // J. Mol. Mod. – 2005- Vol. 11, -P. 457-467.

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ИЗОМЕРНЫХ АЗА-  
СТИРИЛНАФТАЛИНОВ В ОСНОВНОМ И НИЗШЕМ ЭЛЕКТРОННО-  
ВОЗБУЖДЕННОМ СОСТОЯНИЯХ**

**И. В. Ошкин, М. Ф. Будыка**

*Институт проблем химической физики Российской академии наук*

С целью моделирования реакции фотоизомеризации полуэмпирическим методом РМЗ и методом функционала плотности ВЗLYP с базисом 6-31G\* проведены расчеты *транс*- и *цис*-изомеров 1-стирилнафталина и его аза-производных: 4-стирилхинолина, 1-стирилизохинолина, 8-стирилхинолина и их протонированных форм в основном ( $S_0$ ) и низшем синглетно-возбужденном ( $S_1$ ) состояниях.



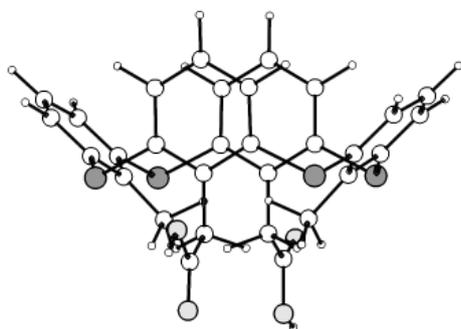
Расчеты показали, что введение аза-функции в молекулу стирил-нафталина незначительно влияет на геометрические и энергетические параметры; адиабатическая энергия возбуждения в  $S_1$  состоянии для всех *транс*-изомеров составляет 61 - 64 ккал/моль (расчет РМЗ-СI). В то же время сравнение протонированных форм стирилхинолинов и стирлизохинолина выявило существенные различия в параметрах этих аза-производных: энергия  $S_1$ -терма для *транс*-8-стирилхинолина равна 33 ккал/моль, что значительно меньше, чем для катионов других *транс*-аза-производных (45 - 48 ккал/моль). В рамках модели фотоизомеризации "вращение вокруг двойной связи через промежуточный перпендикулярный конформер" это может означать увеличение активационного барьера реакции *транс-цис*-изомеризации в  $S_1$ -состоянии. Найденные различия качественно согласуются с наблюдаемым низким квантовым выходом реакции *транс-цис*-фотоизомеризации для протонированного 8-стирилхинолина по сравнению с изомерными аза-стирил-нафталинами.

## МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ТИАКАЛИКС[4]АРЕНОВ МЕТОДОМ MNDO/PM3

А.В. Павленко, Д.В. Кашаев, С.А. Агаджанова, В.Ю. Бузько, И.В. Сухно

*Кубанский государственный университет*

Квантовохимическим методом MNDO/PM3 рассчитаны структурные и энергетические характеристики производных тиакаликс[4]аренов, замещенных по верхнему или нижнему ободу  $\text{CH}_3$ -,  $\text{OH}$ - и  $\text{HOOCCH}_2$ - функциональными группами. Структурные характеристики незамещенного тиакаликс[4]арена по



$(\text{CH}_3)_2$ - и  $(\text{HOOCCH}_2)_2$ -  
замещенный  
тиакаликс[4]арен

данным метода MNDO/PM3 находятся в хорошем согласии с имеющимися в литературе рентгеноструктурными данными. Для замещенных тиакаликс[4]аренов (рисунок) наблюдается стабилизация для конформации конуса по отношению к конформации частичного конуса сравнительно с

незамещенным тиакаликс[4]ареном. Установлено, что функционализация гидроксогруппами по нижнему ободу приводит к увеличению объема молекулярной полости и повышению плотности электростатического потенциала в ней. Увеличение длин внутримолекулярных водородных  $\text{O}\cdots\text{H}$  связей в тетразамещенном по нижнему ободу  $\text{OH}$ -группами тиакаликс[4]арене (1.820 Å) по сравнению с тетразамещенным  $\text{OH}$ -группами каликс[4]ареном (1.805 Å) отражает увеличение молекулярной полости и важную роль этих связей в возрастании плотности электростатического потенциала. Введение  $\text{CH}_3$ -групп в нижний обод тиакаликс[4]арена приводит к дестабилизации молекулярной полости и к положительным теплотам образования соединения. Введение  $\text{CH}_2\text{COOH}$ -группировки в нижний обод приводит к значительному повышению устойчивости тиакаликс[4]арена без заметного изменения объема молекулярной полости.

Обнаружены синергетические эффекты между взаимным положением различных заместителей и их вкладом в устойчивость тиакаликс[4]арена в наиболее пригодной для внутримолекулярного комплексообразования конформации конуса.

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ 2-ПИРРОЛИДОНА -  
ПРЕКУРСОРА ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ И ГОРМОНОВ:  
ТАУТОМЕРИЯ, ДИМЕРИЗАЦИЯ,  
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ С ПАЛЛАДИЕМ(II)**

**А.Н. Панкратов, О.А. Чаплыгина, А.Е. Щавлев, В.Б. Бородулин**

*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского*

2-Пирролидон (**I**) является прекурсором лекарственных препаратов, гормонов, лигандом в биологически активных комплексах с катионом Pd(II).

Методами B3LYP, MPW1K и B3PW91 с базисными наборами 6-311++G(d,p) и AUG-cc-pVDZ нами изучены равновесная геометрия и колебательные частоты стабильных конформеров возможных мономеров и водородносвязанных димеров **I**.

Внутримолекулярный перенос протона в мономере **I** имеет барьер ~50 ккал/моль, не зависящий существенно от растворителя. Двойной протонный перенос в димерах происходит концертно и синхронно с низким барьером. Прототропная таутомеризация **I** протекает по межмолекулярному механизму.

Димеры рассмотрены с позиций топологического анализа электронной плотности в критических точках связей в рамках квантовой теории “атомы в молекулах” (AIM) Бейдера, NBO-анализа, орбитальных взаимодействий, электростатического потенциала. Во всех димерах имеют место сильные межмолекулярные взаимодействия типа переноса заряда с неподеленных электронных пар гетероатомов на антисвязывающие орбитали  $\sigma^*$ (N-H) и  $\sigma^*$ (O-H). Как следствие, заселенность этих антисвязывающих орбиталей довольно высока.

Объяснена стереонаправленность комплексообразования Pd(II) с хлорид-ионом и пирролин-2-олом (гидроксотаутомером 2-пирролидона, **II**). Термодинамически менее стабильный *цис*-изомер комплекса [PdCl<sub>2</sub>(**II**)<sub>2</sub>] образуется вследствие того, что ему структурно предшествует энергетически наиболее предпочтительный интермедиат ассоциативного нуклеофильного замещения.

Ступенчатые константы устойчивости хлоридных комплексов Pd(II) линейно коррелируют с рассчитанными стандартными энтальпиями реакций замещения молекул воды на хлорид-ион.

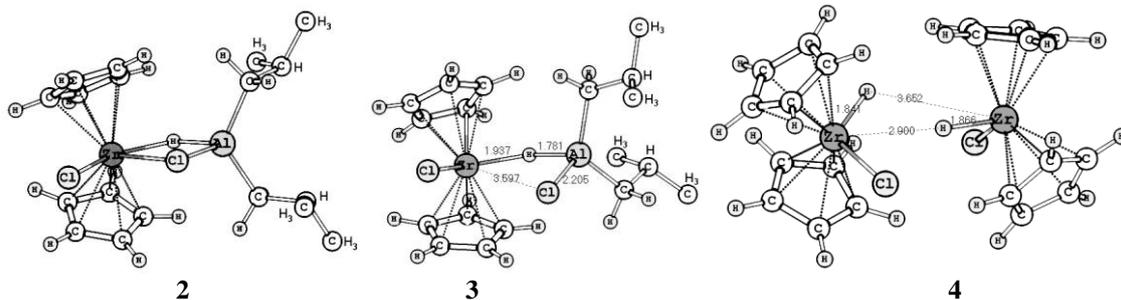
**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ  
Al,Zr-КОМПЛЕКСА КАК КЛЮЧЕВОГО ИНТЕРМЕДИАТА В РЕАКЦИИ  
КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРОАЛЮМИНИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ**

**Е.Ю. Панкратьев, Т.В. Тюмкина, Л.М. Халилов, Л.В. Парфёнова,**

**С.Л. Хурсан, У.М. Джемилев**

*Институт нефтехимии и катализа РАН, 450075, Уфа, Проспект Октября, 141*

В процессе гидроалюминирования олефинов ди-*изо*-бутилалюминийгидридом (ДИБАГ) в присутствии каталитических количеств  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  образуется ключевой интермедиат **1** –  $i\text{-Bu}_2\text{Al}(\text{HCl})\text{ZrCp}_2(\text{H})_2\text{ZrCp}_2(\text{HCl})\text{Al}i\text{-Bu}_2$ . В скобках указаны мостиковые атомы. Для определения детального механизма образования **1** мы выполнили серию DFT-расчетов возможных направлений реакции (PBE/3z, программа “Priroda 4.07”, Лайков Д., МГУ). Термодинамически наиболее вероятный путь, приводящий к **1**, включает образование (**а**) и диссоциацию (**б**) мостикового комплекса **2**. В последней реакции генерируется  $\text{Cp}_2\text{ZrHCl}$ , димеризация которого (**в**) и последующая координация двух молекул ДИБАГ (**г**) приводят к **1**:



Нами локализован набор стационарных состояний на ППЭ, описывающих эволюцию системы в реакциях (**а** – **г**). В частности, комплекс **2** диссоциирует, проходя через ПС, с  $E_{\text{акт}} = 2.7$  ккал/моль. Реакцию (**в**) характеризует ПС **4** с активационным барьером 0.3 ккал/моль. Изучены альтернативные пути реакции ДИБАГ с  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ , приводящие, в частности, к образованию комплексов, каталитически неактивных в реакции гидроалюминирования олефинов.

## ХАРАКТЕРИСТИКИ КОНФОРМАЦИЙ ЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОГЕКСАНА

Ю.Г. Папулов, О.И. Лямцева, В.М. Смоляков

*Тверской государственной университет*

Обсуждаются конформационные характеристикм X, XY, XYZ,... - замещенных циклогексана (X, Y,... = D, T, F, Cl, CH<sub>3</sub>,... ): вид и число конформаций, их симметрия, статистический вес, разности энергий и др.

Из теории перечисления Пойа получены *производящие функции* числа изомеров, в том числе для X-замещенных циклогексана (в форме кресло):

$$\Phi' = h^{12} + 2h^{11}x + 10h^{10}x^2 + 24h^9x^3 + 54h^8x^4 + 76h^7x^5 + 96h^6x^6 + \dots ; (1)$$

для XY-замещенных циклогексана (в этой форме)

$$\Phi'' = h^{12} + 2h^{11}x + 10h^{10}x^2 + 14h^{10}xy + 24h^9x^3 + 62h^9x^2y + \dots (2)$$

и т.д. Коэффициент при  $h^k x^l \dots$  в (1) и (2) равен числу изомеров данного вида. Для монозамещенных циклогексана имеем две конформации: *a* и *e*.

Для ди-X-замещенных циклогексана изучены 9 конформаций:

$$1,2\text{-}: aa, ae = ea, ee; 1,3\text{-}: aa, ae = ea, ee; 1,4\text{-}: aa, ae = ea, ee.$$

(без 1,1-:  $ae = ea$ ). Здесь *транс*-1,2; *цис*-1,3 и *транс*-1,4-изомеры состоят из двух конформеров ( $aa \leftrightarrow ee$ ), а *цис*-1,2; *транс*-1,3 и *цис*-1,4-изомеры – из одного ( $ae = ea$ ). Конформеры *ae* и *ea* 1,2-дизамещенных представляют собой энантиомеры, а 1,1-, 1,3- и 1,4-дизамещенных – тождественные образования.

Для три-X-замещенных циклогексана взяты 18 конформаций

$$1,2,3\text{-}: aaa, aae = eaa, aea, aee = eea, eae, eee;$$

$$1,2,4\text{-}: aaa, aae, eaa, aea, aee, eea, eae, eee;$$

$$1,3,5\text{-}: aaa, aae = eaa = aea, aee = eea = eae, eee$$

(без 1,1,2-*a, e*; 1,1,3-*a, e*; 1,1,4-*a, e*) и т.д.

Определены энергетических различия между конформерами (при учете *гош*-1,2-взаимодействий и 1,3-диаксиальных взаимодействий), энтропийные различия (за счет энтропии смешения конформеров и энтропии, связанной с изменением числа симметрии), а также конформационная свободная энергия и содержание конформеров в изомерно-равновесной смеси (X = CH<sub>3</sub>, Cl).

**QSAR АНАЛИЗ ЛИГАНДОВ СЕРТОНИНОВЫХ РЕЦЕПТОРОВ  
МЕТОДОМ ДЕРЕВЬЕВ КЛАССИФИКАЦИЙ. НОВЫЙ ПОДХОД В  
ИНТЕРПРЕТАЦИИ МОДЕЛЕЙ КЛАССИФИКАЦИОННЫХ ДЕРЕВЬЕВ.**

**П.Г.Полищук, В.Е.Кузьмин, А.Г.Артеменко, А.И.Хромов**

*Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины,  
Люстдорфская дорога 86, Одесса, 65080, Украина, +380-482-663041,  
e-mail: [pavel\\_polishchuk@ukr.net](mailto:pavel_polishchuk@ukr.net)*

Поиск новых высокоаффинных лигандов серотониновых рецепторов 1А подтипа (5-HT<sub>1A</sub>) остается одной из важных задач медицинской химии. Именно эти соединения позволят повысить эффективность лечения депрессий, состояний тревоги и страха, неврозов и других нервных расстройств. Применение методов и подходов QSAR дают возможность проведения более целенаправленного поиска новых соединений.

Однако при включении в обучающую выборку соединений, аффинитет которых изучался в различных лабораториях, приходится переходить к ранговой шкале активности и как следствие к нелинейным методам построения QSAR моделей. Одним из таких методов является метод деревьев классификаций. Существенным ограничением для применения этого метода при решении QSAR задач является трудность при количественной интерпретации получаемых моделей. В настоящей работе предложен подход, основанный на формуле для расчета компоненты в классическом методе тренд-вектора, который позволяет оценить относительное влияние дескрипторов в этих моделях.

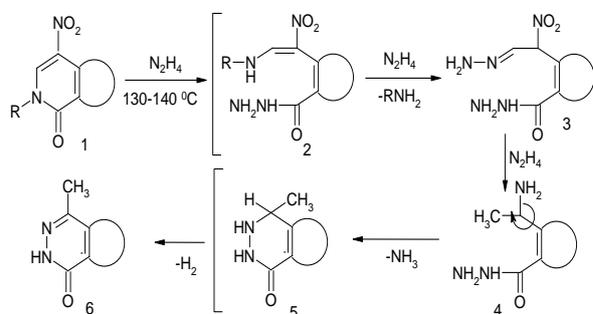
Предлагаемый подход был апробирован на решении задачи «структура-аффинитет» для ряда производных арилпиперазина. Полученные данные находились в тесном соответствии с более ранними результатами, полученными методом частичных наименьших квадратов, что свидетельствует о его надежности и эффективности. Так, было обнаружено, что наиболее благоприятными для проявления аффинитета являются фрагменты фталимида, диэтилбарбитуровых кислот, хлорфенила (наиболее предпочтителен *n*-хлорфенил) и метиленовая цепочка из шести атомов углерода. В дальнейшем предполагается расширить приложение метода в решении QSAR задач.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО ПРОЦЕССА  
ЦИКЛОПРЕВРАЩЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ 5-НИТРОПИРИДИН-  
2-ОНОВ В УСЛОВИЯХ ГИДРАЗИНОЛИЗА**

**Смоляр Н.Н., Ютилов Ю.М.**

*Институт физико-органической химии и углехимии имени Л.М. Литвиненко  
НАН Украины 83114, Донецк, ул. Р.Люксембург, 70, e-mail: [smolyar@skif.net](mailto:smolyar@skif.net)*

Мы показали, что 5-нитро-2-оксопиридиновый фрагмент в конденсированных гетероциклах под действием гидразингидрата превращается в пиридазиновый и предложили вероятный механизм данного превращения. Детали механизма нашли



экспериментальное подтверждение на модельных соединениях. Тот факт, что циклопревращение начинается не с восстановления нитрогруппы доказывається тем, что 4-аминоизохинолинон-1 не реагирует с гидразином. Значимость нитрогруппы в структуре 1

подтверждает то, что ни 1-метилтриазоло[4,5-с]пиридин-4-он, ни его 7-бром-производное не подвергаются циклопревращению. При взаимодействии 7-нитро-1-метилтриазоло[4,5-с]пиридин-4-она с D<sub>4</sub>-гидразином образуется – 7-дидейтеро-метил(CHD<sub>2</sub>)-1-метилтриазоло[4,5-d]пиридазин-4-он, и это свидетельствует о том, что CH<sub>3</sub>-группа в структуре (4) образуется из гидразона (3). Образование гидразона (3) сопровождается выделением CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, например при гидразинолизе 4-нитро-2-метил-изохинолинона-1. Таким образом, группа NH-R при нитроэтиленовом фрагменте (структура 2) замещается на гидразиногруппу (структура 3). Аминогруппа (структура 4) отщепляется в виде NH<sub>3</sub> при участии концевго атома водорода гидразидной группы и это приводит к бициклу (5). При гидразинолизе 7-нитро-(<sup>15</sup>N)триазоло[4,5-с]-пиридин-4-она выделяется аммиак <sup>15</sup>NH<sub>3</sub>. Из этого следует, что при формилировании пиридазинового цикла оба его атомы азота являются гидразиновыми. Реальность образования и превращения структур 4, 5 в конечной метилпиридазинон (6), нашло подтверждение в том, что при нагревании 2-α-аминоэтилбензойной кислоты (7), с гидразингидратом образуется (~ 100 %) 4-метил-1-фталазон (8).

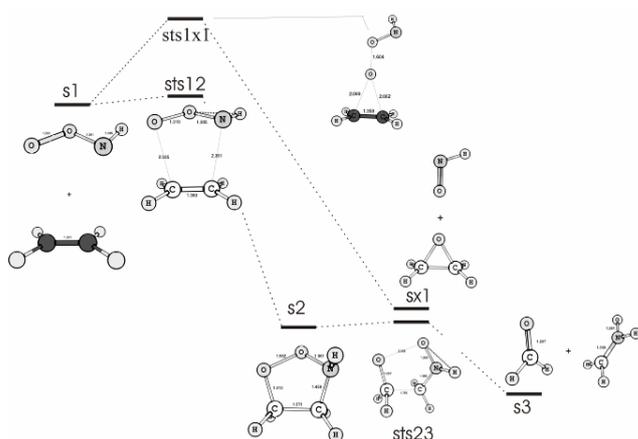
# ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ НИТРОЗОКСИДОВ С ОЛЕФИНАМИ

**М.Р. Талипов<sup>1</sup>, С.Л. Хурсан<sup>2</sup>, Р.Л. Сафиуллин<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, г. Уфа

<sup>2</sup> Башкирский Государственный Университет, г. Уфа

Методами DFT локализованы минимумы на синглетной ППЭ системы *транс*-HNOO + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Показано, что энергетически наиболее выгодным маршрутом реакции является согласованное (3+2)-циклоприсоединение с образованием пятичленного гетероцикла (см. рис.). Образованный гетероцикл распадается с синхронным разрывом С-С и О-О-связей на нитрон и альдегид; этот элементарный акт характеризуется низкой энергией активации ( $E_a = 9.4$  кДж·моль<sup>-1</sup>,  $\Delta H = -111.1$  кДж·моль<sup>-1</sup> в приближении CR<sup>-</sup>CCSD(T)/6<sup>-</sup>311+G(d,p)).



Вид синглетной ППЭ системы *транс*-HNOO + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

Анализ ППЭ *транс*-PhNOO + гексен-1 показал, что основным каналом взаимодействия ароматических *транс*-нитрозооксидов с олефинами так же является реакция циклоприсоединения.

Помимо *транс*-формы нитрозооксидов, в реакцию с олефинами может вступать и *цис*-форма. *Цис*-конформеры нитрозооксидов вступают в реакцию только посредством образования цикла. При моделировании взаимодействия HNOO + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> найдено, что *цис*-форма оказывается не менее активной, чем *транс*-форма. В то же время, в случае реакции между ароматическими нитрозооксидами и олефинами, имеющими заместители при двойной связи, *транс*-форма оказывается относительно более активной.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы ОХНМ РАН «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов».

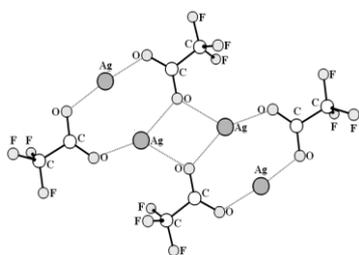
# МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ДИНАМИКИ ОЛИГОМЕРОВ ТРИФТОРАЦЕТАТОВ Ag(I), Cu(I)

Ю.И.Тарасов, З.Г.Бажанова, А.И. Болгалин,

Д.М. Ковтун, Б.К. Новосадов, И.В. Кочкиков

*Московский Государственный университет им. М.В.Ломоносова*

Проведены квантово-химические расчеты энергетических характеристик и структуры фторацетатов серебра, меди и их простейших олигомеров методом ВЗLYP с использованием параллельной версии пакета PC GAMESS [1] в базисе *сс-pVTZ* для атомов C, O, F, а для атомов Ag были использованы псевдопотенциалы и базис Stuttgart 1997 RSC.



Восьмичленный цикл димеров трифторацетата серебра и меди представляет собой довольно жесткий плоский фрагмент, между атомами серебра и меди связывание с порядком 0.19 ( $R(\text{Ag}\dots\text{Ag})=2.84\text{\AA}$ ,  $R(\text{Ag}-\text{O})=2,15\text{\AA}$ ,  $\angle\text{OAgO}=164.7^\circ$ ) и 0,277 ( $R(\text{Cu}\dots\text{Cu})= 2.57\text{\AA}$ ,  $R(\text{Cu}-\text{O})=1,89\text{\AA}$ ,  $\angle\text{OCuO}=170.6^\circ$ ), соответственно. Группы  $\text{CF}_3$  испытывают практически свободное внутреннее вращение относительно C – C связей (в большинстве расчетов высота барьера не более  $10\text{ см}^{-1}$ ).

Энергия связывания двух мономеров в димер, двух димеров в тетрамер и трех димеров в гексамер с учетом энергии нулевых колебаний равны 222.9, 51.1 и 97.3 кДж/моль, соответственно.

В тетрамере изменяется конструкция димерных фрагментов: порядок связывания атомов серебра сокращается до 0.133,  $R(\text{Ag}\dots\text{Ag})=2.93\text{\AA}$ ,  $\angle\text{OAgO}=151.7^\circ$  и  $174.2^\circ$ . В гексамере крайние димерные единицы имеют примерно те же самые параметры. Характеристики же центрального димерного фрагмента отличны: порядок связывания ядер серебра увеличивается до 0.219,  $R(\text{Ag}\dots\text{Ag})=2.96\text{\AA}$ ,  $R(\text{Ag}-\text{O})=2.19$  и  $2.25\text{\AA}$ ,  $\angle\text{OAgO}=161.7^\circ$ .

В олигомерах  $R(\text{Ag}\dots\text{Ag})$  между димерными единицами выше ( $3,76\text{\AA}$ ), чем это же расстояние в димерных фрагментах.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проекты 05-03-33034 и 05-03-33038.

1. Alex A. Granovsky, [www http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html)

## МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ

Ю.И.Тарасов\*, А.В. Бахтин, М.А. Гольдштрах, А.А. Ищенко

*\*МГУ им. М.В. Ломоносова, МИТХТ им. М.В. Ломоносова*

Металлокомплексы порфиринов находят применение в качестве газочувствительных элементов сенсоров адсорбционно-резистивного типа, служащих для определения примесей, загрязняющих атмосферу.

Рассмотрены модели взаимодействия свободных молекул этиопорфиринов меди(II) и цинка(II) в основном и в возбужденном состояниях с молекулами газообразных примесей (аммиак, вода). Для более детального понимания воздействия электронодонорных газов на тонкие пленки металлопорфиринов были выполнено квантово-химическое исследование механизма рассмотренной реакции присоединения:  $MP + L \leftrightarrow (L)MP$ ; MP – металлопорфирин, L – лиганд.

Расчеты были выполнены с использованием программного пакета PC GAMESS 7.0, при этом конформационный и частотный анализ произведены в рамках теории DFT (функционал PBE96). Расчеты возбужденного состояния – в рамках теории TD-DFT.

Конформационный анализ несвязанных этиопорфиринов показал, что этиопорфирины цинка (II) и меди (II) находятся в четырех конформациях, очень близких по энергии. Были изучены поверхности потенциальной энергии внутреннего вращения этильных групп, в результате которых выяснено, что вращение является слабо заторможенным (величина барьера составила около 4-6 кДж/моль для всех исследованных порфиринов).

Был также произведен конформационный анализ аддуктов присоединения, который также показал равновероятное существование всех четырех конформеров. Частотный анализ выявил стационарный характер всех полученных точек. Термодинамические исследования данной реакции присоединения показали возможность обратимости этого процесса в основном состоянии. Результаты проведенных квантовохимических расчетов также свидетельствуют об обратимости процесса присоединения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 05-03-33034.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТАУТОМЕРНОГО РАВНОВЕСИЯ ОСНОВАНИЙ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

**Г.Н. Тен\*, В.И. Баранов\*\***

*\*Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского*

*\*\*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН*

Предложен полуэмпирический квантово-химический метод оценки параметров, характеризующих стабильность и таутомерное равновесие, и на их основе проведёны модельные расчёты относительных констант кислотности и основности оснований нуклеиновых кислот (ОНК) и их таутомерных форм. Дана общая характеристика влияния водного растворителя на таутомерное равновесие ОНК.

Таутомерное равновесие для всех сопряжённых таутомерных превращений наблюдается вблизи  $pH=7$ . Кислотность или основность канонических форм ОНК можно определить по смещению  $pK$  относительно нейтрального значения: урацил (Ura) и Тимин (Thy) обладают кислотными свойствами, а аденин (Ade) и гуанин (Gua) – основными. Кислотно-основные свойства канонической формы цитозина (Cyt) зависят от того, в какой структурной области молекулы происходит перенос атома водорода. Изменение положения атома водорода при таутомерном переходе меняет кислотно-основные свойства сопряжённой пары таутомеров ОНК на противоположные: например, если аминная форма Ade обладает донорными свойствами, то иминная – акцепторными.

Сопряженные таутомеры обладают свойством протолитического равновесия, что позволяет объяснить одну из причин образования комплементарных пар Ade-Thy и Gua-Cyt не только из канонических таутомеров ОНК, но и из редких таутомерных форм. Действительно, исходя из сопряжённости кислотно-основных свойств взаимопревращаемых таутомеров и их протолитического равновесия, можно утверждать, что переход  $Ade(am) \rightarrow Ade(im)$  равноценен переходу  $Ade(am) \rightarrow Thy(141)$ , поскольку только таутомер Thy(141) обладает теми же или, по крайней мере, очень близкими кислотными свойствами, что и Ade(im).

Стабилизация условий образования канонических комплементарных пар происходит при смещении  $pH$  нейтральной среды в щелочную область на  $\sim 0.35$ .

## РАСЧЁТ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ИК И РКР СПЕКТРОВ

### 5-ГАЛОГЕНЗАМЕЩЁННЫХ УРАЦИЛА

Г.Н. Тен\*, Т.Г. Бурова\*, В.И. Баранов\*\*

*\*Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского*

*\*\*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН*

Биологическая активность 5-галогенурацилов (5X-Ura) вызывает исключительный интерес в биохимии и фармакологии. Так, например, на основе 5X-Ura были разработаны антибактериальные лекарственные препараты, а 5-фторурацил используется при создании противоопухолевых лекарств. Было выяснено, что замещение урацила (Ura) или тимина (Thy) в ДНК или РНК 5-галогензамещёнными нарушает процесс репликации оснований нуклеиновых кислот (ОНК). При анализе свойств ОНК, в частности особенностей таутомерии, отражающейся на их биологической активности, важную роль играют ИК спектры. В то же время, по сравнению с Ura и Thy колебательные спектры 5X-Ura мало изучены: отнесение колебаний основывалось либо на сравнении с колебаниями Ura, его метилзамещённых и тиюрацилов, либо расчёт и анализ проводился только для высокочастотной области и колебаний связи C-X.

В данной работе выполнен расчёт плоских колебаний и спектров 5F-Ura и 5Br-Ura методами валентно-оптической теории. В рамках данной теории в качестве исходных силовых и электрооптических полей могут быть использованы соответствующие параметры для молекулы Ura, надёжно определенные нами ранее, что весьма важно для получения адекватных молекулярных моделей и корректной интерпретации спектров 5F-Ura и 5Br-Ura. Непосредственным подтверждением такой адекватности является расчёт относительных интенсивностей спектров РКР 5F-Ura и 5Cl-Ura. Вычисленные спектры для полученных молекулярных моделей количественно согласуются с экспериментальными спектрами и воспроизводят наблюдаемые характерные спектральные различия в ряду молекул Ura, 5F-Ura, 5Cl-Ura и 5Br-Ura. Полученные модели молекул могут быть использованы для расчета и анализа спектров галогензамещённых других ОНК.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ КРЕМНИЕВЫХ ПОЛИЭДРОВ

О. Б. Томилин, Н. П. Сыркина, Н. Ф. Исхакова

*Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарева*

Стабильность любой молекулы связана с особенностями электронного строения системы. Последовательное чередование простых и кратных связей, приводящее к сопряжению во всей системе, является одной из таких особенностей.

Исследование закономерностей сопряженной системы изомеров кремниевых полиэдров  $Si_{36}$  (с симметрией  $D_{6h}$ ,  $D_{3h}$ ,  $D_{2d}$ ) и  $Si_{60}$  (с симметрией  $I_h$ ,  $D_{5d}$ ,  $C_{2v}$ ,  $C_2$ ,  $D_{2h}$ ) проводилось путем оптимизации геометрии данных молекул методом РМЗ с последующим использованием индексов Вайберга  $W_{AA}$  для связи А-А и дало следующие результаты.

Группы связей, которые условно можно отнести к выровненным «ароматическим» связям в шестичленных циклах (по сравнению с карбополиэдрами) исчезли во всех молекулах за исключением  $Si_{36}-D_{6h}$ . Интервалы разброса  $W_{SiSi}$  для двойных и одинарных связей уменьшились, а интервалы  $W_{SiSi}$  между группами двойных и одинарных связей значительно увеличились, что свидетельствует об уменьшении степени сопряжения.

Обнаружено, что степень сопряжения кратных связей в полиэдрических гомоатомных молекулах существенно зависит от природы атома. Кремниевые полиэдры представляют собой систему локализованных двойных связей, исключение составляет  $Si_{36}-D_{6h}$ . Подобное электронное строение обеспечивает высокую реакционную способность таких молекулярных систем. Это обстоятельство объясняет отсутствие стабильных гомоатомных кремниевых полиэдрических молекул. Стабилизацию кремниевых полиэдров, путем снижения реакционной способности локализованных кратных связей Si-Si, возможно осуществить в двух направлениях:

во-первых, путем введения дополнительных атомов кремния во внутреннюю полость кластера;

во-вторых, гидрированием кремниевых полиэдров.

**ПРОСТОЙ МЕТОД УЧЕТА СИММЕТРИИ В ЗАДАЧАХ ПЕРЕЧИСЛЕНИЯ  
ИЗОМЕРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ПРИЗМАНА И  
АДАМАНТАНА С АХИРАЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ**

**С.С. Трач, Н.С. Зефирова**

*Химический факультет МГУ, кафедра органической химии*

Согласно литературным данным, учет симметрии при решении задач перечисления изомеров замещения основывается на таких сложных конструкциях, как представления смежных классов и таблицы меток Бернсайда. В докладе показано, что эту задачу удастся решить на основе традиционной методологии Д. Пойа, используемой, однако, применительно к группам автоморфизмов орбитных графов, каждый из которых отвечает одной из (несопряженных) подгрупп точечной группы незамещенной структуры. Полученные результаты определяют количества замещенных производных, симметрия которых не ниже симметрии, связываемой с рассматриваемой подгруппой, - отсюда следует, что на последней стадии расчета необходимо находить разности значений для каждой из рассматриваемых подгрупп и всех ее надгрупп более высокого порядка. Обсуждаются также альтернативные способы расчета, базирующиеся на использовании «производных» цикловых индексов, а также редуцированных матриц Мебиуса.

Показано, что предложенный простой метод позволяет корректно решить задачу перечисления только, если для орбит всех подгрупп удовлетворяется определенное условие (условие релевантности); в противном случае, для некоторых подгрупп точное решение не может быть получено. В качестве иллюстрации в докладе подсчитываются количества замещенных призматов и адамантанов, соответственно, с шестью и четырьмя типами заместителей. В случае адамантана, точные результаты получены для 8 из 11 подгрупп его точечной группы симметрии.

# ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ КАТИОНА $\text{Alk}_4\text{NBr}$ НА СКОРОСТЬ РАСПАДА ПЕРОКСИДА ЛАУРИЛА. СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ МОДЕЛЬ РЕАКЦИИ

**Е.Н. Туровская, Н.А. Туровский, Н.А. Голубицкая, И.А. Опейда<sup>а</sup>**

*Донецкий национальный университет, E-mail: [turov@dongu.donetsk.ua](mailto:turov@dongu.donetsk.ua)*

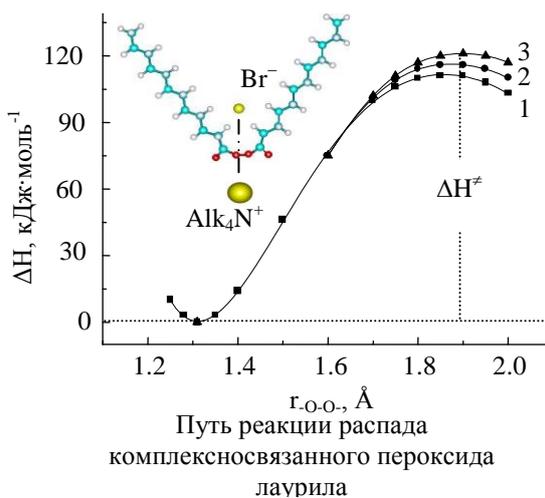
*<sup>а</sup>Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН*

*Украины, Донецк, Украина*

В приближении модели субстраторазделенной ионной пары исследовано влияние химической структуры катиона ониевого бромида ( $\text{Q}^+\text{Br}^-$ ) на скорость активированного распада пероксида лаурила (ROOR):



Стандартные энтальпии образования исследуемых реагентов, промежуточных интермедиатов и продуктов реакции рассчитаны методом AM1 с



оптимизацией всех параметров молекулярной геометрии. Ассоциативное взаимодействие пероксида лаурила с катионом и анионом ониевого бромида сопровождаются структурной реорганизацией пероксида: изменяются конформации как пероксидного ( $\text{COOC}$ ), так и пероксиацильного торсионных фрагментов, наблюдается удлинение

пероксидной связи. Такие конформационные изменения структуры пероксида являются основным фактором активации пероксидной связи. В переходном состоянии реакции распада комплексно связанного пероксида длина  $\text{—O—O—}$  связи увеличивается в 1.5 раза. Энтальпии активации реакции распада  $\text{Q}^+\dots\text{ROOR}\dots\text{Br}^-$  изменяются в ряду:  $\text{Et}_4\text{N}^+\dots\text{ROOR}\dots\text{Br}^-$  (1) <  $\text{Pr}_4\text{N}^+\dots\text{ROOR}\dots\text{Br}^-$  (2) <  $\text{Bu}_4\text{N}^+\dots\text{ROOR}\dots\text{Br}^-$  (3). Экспериментально полученные энтальпии и энтропии активации для исследуемых реакций являются линейными функциями рассчитанных энтальпий активации с учетом стадий комплексообразования и распада комплексно связанного пероксида.

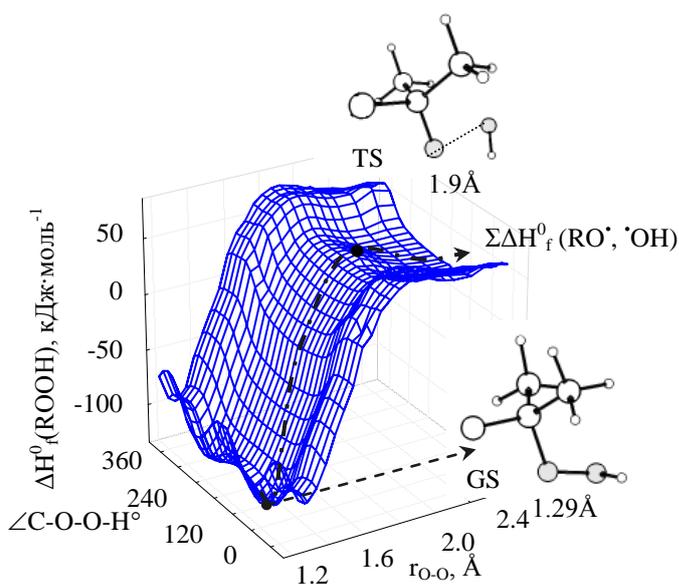
## МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГОМОЛИЗА ТРЕТИЧНЫХ ГИДРОПЕРОКСИДОВ

**Н.А. Туровский, Е.В. Ракша, Е.Н. Туровская, А.В. Ракша, И.А. Опейда<sup>а</sup>**

*Донецкий национальный университет, E-mail: [turov@dongu.donetsk.ua](mailto:turov@dongu.donetsk.ua)*

*<sup>а</sup>Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, Донецк, Украина*

Проведено молекулярное моделирование гомолиза пероксидной связи ряда третичных гидропероксидов (ROOH) алкильного ряда с удаленной от ароматического кольца гидропероксидной группой и различными заместителями в кольце. Квантовохимические расчеты выполнены в рамках метода AM1 с



Типичная ППЭ реакции гомолитического разрыва O-O связи третичных гидропероксидов

учетом корреляции электронов (приближение метода конфигурационных взаимодействий). Для гомолиза O-O связи получены поверхности потенциальной энергии (ППЭ). Профиль данной поверхности – путь минимальной энергии реакции, представляет собой кривую с максимумом, которая выходит на

стационарное значение, соответствующее сумме теплот образования радикальных продуктов реакции. Предполагается, что критическая конфигурация ROOH в точке экстремума представляет собой переходное состояние реакции. Рассчитанные величины энтальпии активации гомолиза O-O связи хорошо коррелируют с экспериментальными активационными параметрами термолитического разрыва ROOH. На основе полученных уравнений, связывающих экспериментальные активационные параметры гомолиза гидропероксидов в ацетонитриле с рассчитанной в приближении метода AM1/CI энтальпией активации гомолиза пероксидной связи, прогнозируются активационные параметры гомолиза ряда других представителей данного класса органических гидропероксидов.

## УЧЕТ ЭНЕРГИИ ПЕРЕСТРОЙКИ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ РАДИКАЛА И ПОНЯТИЕ ЭНЕРГИИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ

**В.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов, Ю.А. Лебедев**

*Тверская государственная медицинская академия, Тверской государственный университет, Институт химии растворов РАН*

Энергия химической связи является одной из ключевых величин физической химии. Однако, в ее определении, понимании, и соотнесении с экспериментальными и расчетными данными до настоящего времени наблюдаются разночтения и противоречия. В литературе встречаются следующие понятия энергии связи.

Энергия диссоциации связи ( $D$ ) или «Bond Dissociation Energy» ( $BDE$ ), определяемая как энтальпия реакции распада молекулы  $R_1R_2$  на два радикала  $R_1^\bullet$  и  $R_2^\bullet$ , и рассчитываемая через энтальпии образования  $\Delta_f H^\circ$  молекул и радикалов по соотношению (1)

$$D(R_1-R_2) = \Delta_f H^\circ(R_1^\bullet) + \Delta_f H^\circ(R_2^\bullet) - \Delta_f H^\circ(R_1R_2) \quad (1)$$

Термохимическая (или средняя) энергия связи ( $D$ ), равная энергии разъединения двух фрагментов молекулы при условии сохранения их строения и распределения электронной плотности. При этом сама  $D$  не наблюдаема, но для определенной молекулы сумма  $D$  всех связей равна обратной энтальпии атомизации.

«Кинетическая» энергия связи (энергия расщепления связи), под которой подразумевается энергия активации ( $E_a$ ) реакции радикального термораспада молекулы  $R_1R_2$  на два радикала  $R_1^\bullet$  и  $R_2^\bullet$ . Имеются соотношения, связывающие  $D$  и  $E_a$ , однако корректный пересчет требует знания детальной количественной информации о строении и свойствах молекулы и радикалов.

«Спектроскопическая» энергия связи ( $d$ ), получаемая при решении спектральной задачи в ангармоническом приближении при заданной форме потенциала взаимодействия, глубина которого соответствует  $d$ .

Вопрос о соотношении указанных величин, в значительной мере, связан с определением энергии электронной перестройки ( $\epsilon$ ), происходящей во фрагментах  $R_1$  и  $R_2$  в процессе разрыва связи. Нами рассмотрена соответствующая взаимосвязь, и предложен метод расчета  $\epsilon$  в рамках теории атомов в молекулах.

## ЗАВИСИМОСТЬ СТРОЕНИЯ ДИСОЛЬВАТА ПРОТОНА ОТ СВОЙСТВ ОБРАЗУЮЩИХ ЕГО МОЛЕКУЛ

**О. Ю. Цой, Е. Г. Тараканова, Г. В. Юхневич**

*Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН*

Ионизирующая способность положительно заряженных дисольватов протона  $((A...H...A)^+$  или  $(A...H...B)^+$ , где А, В – молекулы оснований), играющих первостепенную роль в гомогенном кислотном катализе, зависит от степени симметрии их водородных мостиков. Поэтому исследования, направленные на выявление факторов, определяющих параметры таких мостиков, представляют большой фундаментальный и практический интерес. Цель настоящей работы заключалась в изучении методом квантовой химии строения и свойств мостиков  $O...H^+...O$ ,  $O...H^+...N$  и  $N...H^+...N$ , образованных молекулами оснований с разной протоноакцептной способностью. Молекулы А и В были подобраны таким образом, что различие их сродства к протону плавно варьировалось от 0 до 57 ккал/моль. В качестве объектов исследования были взяты 12 дисольватов протона  $(A...H...A)^+$  и 13 ионных комплексов  $(A...H...B)^+$  (А, В =  $H_2O$ ,  $(CH_3)_2NCHO$ ,  $CH_3COOC_2H_5$ ,  $NH_3$ ,  $C_5H_5N$ ,  $CH_3CN$  и др. – всего 15 молекул). Методом функционала плотности (B3LYP/6-31++G(d,p)) найдены их оптимальные конфигурации, рассчитаны полные энергии, энтальпии образования и заряды на атомах. Проанализированы параметры водородных мостиков и исследовано влияние на их структуру сродства к протону молекул А и В. Установлен ряд закономерностей, общих для всех изученных мостиков или свойственных лишь некоторым из них. Например, показано, что в ионах  $(A...H...A)^+$  длина мостика, образованного атомами О ( $R_{OO} = 2.40 \text{ \AA}$ ), не зависит от величины РА и строения молекулы основания, при этом мостик симметричен. В ионах  $(A...H...B)^+$  при одинаковом сродстве к протону молекул А и В межкислородное расстояние возрастает до  $2.44 \text{ \AA}$ , а симметрия полностью исчезает. В большинстве систем  $(A...H...A)^+$  мостики  $N...H^+...N$  несимметричны, а их параметры определяются как сродством к протону, так и строением молекулы А.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05-03-32789) и ОХНМ РАН.

**АНИОН-РАДИКАЛ ОРТО-НИТРОБЕНЗОТРИФТОРИДА В СМЕСЯХ  
ДМФА-ВОДА ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА. ТЕМПЕРАТУРНЫЕ  
ЗАВИСИМОСТИ СПЕКТРОВ ЭПР И СПЕКТРАЛЬНЫЕ РЕЖИМЫ  
ЗАТОРМОЖЕННОГО ВРАЩЕНИЯ CF<sub>3</sub>-ГРУППЫ.**

**Л.А. Шундрин<sup>а</sup>, П.В. Мельников<sup>б</sup>, Е.А. Поленов<sup>б</sup>**

<sup>а</sup> *Институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова Сибирского отделения  
Российской академии наук*

<sup>б</sup> *Московская государственная академия тонкой химической технологии (МИТХТ)  
им. М.В. Ломоносова*

Температурная зависимость спектра ЭПР анион-радикала (АР) ортонитробензотрифторида 2-CF<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub><sup>•</sup> (I), полученного электрохимической генерацией, в настоящей работе была изучена в смесях ДМФА-ВОДА переменного состава.

Спектры ЭПР были измерены на радиоспектрометре ЭПР Bruker ESP-300. Динамическая модуляция СТС вызвана заторможенным внутренним вращением CF<sub>3</sub>-группы. Были изучены несколько экспериментальных серий. В первой мольная доля воды изменялась в пределах  $0 \leq X(\text{H}_2\text{O}) \leq 1$  при 298 К, а в четырёх других были изучены температурные зависимости спектров ЭПР при фиксированных составах смесей, а именно:  $X(\text{H}_2\text{O})=0.186, 0.315, 0.650, 0.810$ .

Одну из целей настоящего исследования составляет выявление точек смены режима движения CF<sub>3</sub>-группы в изученных температурных сериях. Температуры, смены динамического спектрально-частотного режима внутреннего вращения CF<sub>3</sub>-группы, близки к комнатной, энергия активации зависит от состава смеси ( $8.5 \geq E^* \geq 6$  ккал/моль).

Полученная в схеме быстрого обмена изотермическая зависимость фторных спектральных плотностей от состава жидкой фазы в области стехиометрического структурирования сольватной клетки имеет максимум, и его положение определяется в границах 3ДМФА·Н<sub>2</sub>О-2ДМФА·Н<sub>2</sub>О. Значения времён корреляции вращения и их концентрационная зависимость близки к тем, что были независимо найдены в работах Лященко с сотр. для смесей ДМСО-Н<sub>2</sub>О и АЦЕТОН-Н<sub>2</sub>О методом диэлектрической релаксации.

# МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ АДЕНИНА, ГУАНИНА, ПУРИНА, ЦИТОЗИНА, УРАЦИЛА

П. М. Элькин, В. Ф. Пулин

*Саратовский государственный технический университет*

Аденин, гуанин, пурин (остов молекул состоит из примыкающих друг к другу шестичленного ( $N_1C_2N_3C_4C_5C_6$ ) и пятичленного ( $C_4C_5N_7C_8N_9$ ) колец), цитозин ( $C_4N_2OH_3NH_2$ ), урацил ( $C_4N_2O_2H_4$ ) относят к группе пиримидиновых производных, являющихся базовыми фрагментами простейших оснований нуклеиновых кислот.

Судя по имеющейся литературе, привлечение методов колебательной спектроскопии и квантовой химии для исследования разнообразия таутомерных форм указанных соединений и механизма межмолекулярного взаимодействия в различных фазовых состояниях особой ясности не внесло. Используемые прямые квантовые методы зачастую не учитывали специфику соединения при выборе атомного базиса, а теоретические методы колебательной спектроскопии в рамках подхода, связанного с перенесением системы силовых постоянных, стояли перед выбором исходного приближения.

Цель данного сообщения – построение структурно-динамических моделей указанных соединений на основе прямых DFT методов расчета геометрической и электронной структуры и теории колебательных спектров многоатомных молекул в ангармоническом приближении.

На основании проведенных расчетов предложена интерпретация колебательных спектров исследуемых молекул, дан анализ характер поведения интенсивностей ИК и КР полос, позволяющий идентифицировать конформационные и таутомерные свойства соединений, выяснен характер межмолекулярных взаимодействий.

Показано, что влияние резонансных ангармонических эффектов укладывается в рамки адиабатической теории возмущения второго порядка, а для анализа таутомерных свойств молекул следует привлекать экспериментальные данные оберточной спектроскопии.

## СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ МЕТАЛОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ $M(MDA)_2$ ( $M=Be, Mg, Ca, Ni$ ; $MDA=C_3O_2H_3$ )

М. А. Эрман, О. В. Пулин

*Саратовский государственный технический университет*

Исследование конформационных свойств хелатных фрагментов лигандов  $M(mda)_2$  ( $M=Be, Mg, Ca$ ;  $mda=C_3O_2H_3$ ) связано, в основном, с электронографическими методами. Применение методов колебательной спектроскопии в периодической литературе освещается весьма редко. Как правило, они ограничены рамкам классической теории молекулярных колебаний. Имеющиеся данные неэмпирического исследования строения комплексов  $M(mda)_2$  ( $M=Be, Mg, Ca$ ;  $mda=C_3O_2H_3$ ), дают лишь качественную информацию о силовом поле комплексов. Без перехода к естественным колебательным координатам их физический смысл остается неясным

Для построения структурно-динамических моделей металорганических комплексов  $M(mda)_2$  (плоский шестичленный фрагмент  $C_1C_2O_3M_4O_5C_6$  имеет симметрию  $C_{2v}$ , атомы водорода связаны с атомами углерода.) мы предпочли DFT квантовые методы расчета геометрической структуры, адиабатического потенциала и колебательных спектров сложных молекулярных соединений, надежно зарекомендовавшие себя в многочисленных подобных расчетах соединений различного класса, содержащих шестичленные гетероциклы.

Моделирование структуры и спектров осуществлялось для трех пространственных расположений шестичленных фрагментов: плоская структура (симметрия  $D_{2h}$ ), плоскости фрагментов перпендикулярны (симметрия  $D_{2d}$ ), плоскости фрагментов расположены под углом  $\varphi=45^\circ$  (симметрия  $C_1$ ).

Результаты квантового расчета позволяют выяснить зависимость конформационных свойств хелатных фрагментов лигандов в зависимости от атома металла, предложить интерпретацию колебательных спектров соединений, выяснить влияние ангармонических резонансных эффектов.

Конформационные свойства сказываются на интенсивностях ряда колебательных полос в спектрах ИК и КР, что можно использовать в задачах идентификации пространственных структур исследуемого класса соединений.

## CONFORMATIONAL STUDY OF THE SCHISTOSTATIN-5 NEUROPEPTIDE

**L.I.Veliyeva**

*Department "Problems of physics", Baku State University,*

*Z.Khalilov str., 23 AZ 1148, Baku, Azerbaijan,*

*e-mail: Lala\_Veliyeva@rambler.ru*

The spatial organization and conformational properties of the schistostatin-5 neuropeptide shown C-terminal amino acid sequence similarity to cockroach and cricket allatostatins and to blowfly callatostatins have been investigated by the method of molecular mechanics. Schistostatin-5 is octapeptide with primary structure as follows: Gly1-Arg2-Leu3-Tyr4-Ser5-Phe6-Gly7-Leu8-NH<sub>2</sub>. Neuropeptide shows potent inhibitory effect on juvenile hormone biosynthesis by corpora allata of the cockroach *Diploptera punctata*. Calculations are being carried out on the basis that stable conformations of polypeptide in solution correspond to local minima of a function (referred to, for brevity, as "conformational energy") which is the sum of the potential energy for all intrapolypeptide interactions and the free energy for all interactions involving the solvent. The twelve conformational states corresponded to the local minimum of the whole molecule potential energy are obtained. A large flexibility of the Gly1-Arg2-Leu3-Tyr4 amino acids sequence in contrast to other segment of the molecule was observed. A conformational dynamics of the side chains of the amino acid residues of Schistostatin-5, i.e. the permissible deviations of dihedral angles of the side chains from the optimal values for the preferable conformations of the schistostatin-5 neuropeptide were determined.