

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

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

8-10 апреля 2009 г.

Москва, 2009 г.

ОРГКОМИТЕТ

6-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 *

8 апреля

Утреннее заседание

10.00 Открытие конференции

10.10 Зефирова Н.С. (пленарный доклад)

Молекулярное моделирование в дизайне нейропротекторов

11.10 Баранов В.И. (пленарный доклад)

Молекулы, жизнь, наномашинны

12.10 Дзябченко А.В.

Применение супервычислений для предсказания структуры и свойств молекулярных веществ в твердом состоянии

12.30 Велиева Л.И., Алиева И.Н., Мусаев М.А.

Компьютерное моделирование как основа для создания природных инсектицидов

12.50-14.00 Перерыв

Вечернее заседание

14.00 Чернозатонский Л. А., Станкевич И.В. (пленарный доклад)

Моделирование углеродных наноструктур и их свойств

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

Иерархия нековалентных взаимодействий во вторичных структурах пептидов. Совместное использование частотных сдвигов и квантово-топологической теории Бейдера

15.20 Грязнова Т.П., Зверева Е.Е., Кацюба С.А.

Взаимосвязь между колебаниями, строением и магнитными свойствами ряда комплексов переходных металлов

15.40 Грибов Л.А., Дементьев В.А.

Распространение колебательных состояний в протяженных молекулах

16.00-18.00 Стендовая секция (доклады №№ 1-33)

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

9 апреля

Утреннее заседание

- 10.00** Эляшберг М.Е., Блинов К.А., Молодцов С.Г., Чуранова Т.С. *(пленарный доклад)*
Формирование и проверка структурных гипотез: преимущества аксиоматического подхода
- 11.00** Новосадов Б.К. *(пленарный доклад)*
Развитие математических методов квантовой химии
- 12.00** Блинов К.А., Чуранова Т.С., Эляшберг М. Е.
Применение методов эмпирического расчета ЯМР спектров для определения относительной стереохимии органических структур
- 12.20** Иванов В.В., Клименко Т.А.
Моделирование гиперполяризуемостей π -систем. От полиенов до нанотрубок
- 12.40-14.00** **Перерыв**

Вечернее заседание

- 14.00** Долгоносов А.М.
Возможности применения теории обобщенных зарядов в адсорбции для исследования структуры молекул
- 14.20** Прудковский А.Г., Долгоносов А.М.
Описание удерживания по структуре молекул и оптимизация разделения в газовой хроматографии
- 14.40** Кузьмин В.Е., Муратов Е.Н., Артеменко А.Г., Варламова Е.В.
Проблема QSAR анализа смесей соединений
- 15.00** Лобанов А.В., Неврова О.В., Комиссаров Г.Г.
Восстановление акцепторов электронов хлорофиллом в физико-химических моделях фотосинтеза: влияние пероксида водорода
- 15.20** Лушекина С.В., Морозов Д.И., Немухин А.В.
Изучение активного сайта ацетилхолинэстеразы методом КМ/ММ
- 15.40** Михайлин А.А., Нагаев Ю.С., Морозова Т.А.
Программа DynVis – визуализатор поверхностей потенциальной энергии реагирующих систем и динамики элементарного акта химического превращения
- 16.00** Захарьев Б.
Квантовые чудеса потенциальных матриц взаимодействия
- 16.20-18.00** **Стендовая секция (доклады №№ 34-66)**

10 апреля

Утреннее заседание

- 10.00** **Васильев Р.Ф., Трофимов А.Т., Цаплев Ю.Б. (пленарный доклад)**
Путешествие экспериментаторов в мир квантовой химии по следам Майкла Дьюара
- 11.00** **Грибов Л.А. (пленарный доклад)**
От фундаментального знания к инженерному умению
- 12.00** **Молодцов С.Г., Блинов К.А., Эляшберг М.Е.**
Использование предсказания сигналов ЯМР атомов углерода при генерации структур в экспертной системе STRUCTURE ELUCIDATOR
- 12.20** **Морозик Ю.И., Смирнов А.О., Галяев Г.В.**
Моделирование масс-спектров токсичных фосфорорганических соединений
- 12.40-14.00** **Перерыв**

Вечернее заседание

- 14.00** **Морозов В.А., Дубина Ю.М., Шорыгин П.П.**
Сопоставление различных методов математического моделирования процессов фотоизомеризации
- 14.20** **Муштакова С.П., Монахова Ю.Б., Астахов С.А., Сазонов А.А.**
Моделирование электронных спектров витаминов в смесях методом независимых компонент
- 14.40** **Ошкин И.В., Будыка М.Ф.**
Моделирование изомеризации и внутримолекулярной циклизации стирилхинолинов
- 15.00** **Павлючко А.И.**
Вариационное решение ангармонических колебательно-вращательных задач для многоатомных молекул
- 15.20** **Солкан В.Н.**
Сравнительный анализ термодинамических и активационных параметров вычисленных методами MP2 и DFT/B3LYP для реакции распада закиси азота в цеолите Ga-ZSM-5
- 15.40** **Хренова М.Г., Боченкова А.В., Немухин А.В.**
Моделирование первичного процесса зрительной рецепции с использованием комбинированного подхода квантовой и молекулярной механики
- 16.00** **Юхневич Г.В.**
Теоретическое моделирование зависимости между длинами связей в гетеромостиках (на примере фрагмента N-H...O)
- 16.20-18.00** **Стендовая секция (доклады №№ 67-99)**
- 18.00** **Заккрытие конференции**

СТЕНДОВАЯ СЕКЦИЯ

1. **Аббасова Г.Д., Алиева И.Н., Годжаев Н.М., Рамазанов М., Набиев Н.С.** Структура комплексов оксида железа Fe_xO_y с глюкозой и диглюкозой
2. **Агаева Г.А.** Конформационное поведение тахикининового нейропептида кассинина и его монозамещенных аналогов
3. **Ананиашвили В.О., Бакурадзе Р.Ш., Джапаридзе К.Г., Маисурадзе М.Ш., Матнадзе М.М.** Новые – полисилоксановые электропроводящие композиции
4. **Андрианов В.М., Королевич М.В.** Изучение механизмов термического гелеобразования в водных растворах простых эфиров целлюлозы
5. **Артеменко А.Г., Кулинский М.А., Полищук П.Г., Муратов Е.Н., Кузьмин В.Е., Хромов А.И., Головенко Н.Я.** QSAR анализ степени проникновения и растворимости соединений в рамках биофармацевтической классификационной системы лекарственных средств
6. **Ахвердиева Г.А., Набиев А.М., Годжаев Н.М.** Теоретический подход к моделированию биологически активных конформаций геморфинов
7. **Ахмедов Н.А., Ахмедова Л.Н., Гаджиева Ш.Н., Аббаслы Р.М., Исмаилова Л.И.** Молекулярное моделирование кардиоактивных пептидов
8. **Бабков Л.М., Безродная Т.В., Гнатюк И.И., Пучковская Г.А., Успенский К.Е.** ИК спектры и структурно-динамические модели бегеновой кислоты
9. **Бабков Л.М., Гнатюк И.И., Пучковская Г.А., Трухачев С.В.** Моделирование и интерпретация ИК спектров 4-*n*-бутил-4'-цианобифенила
10. **Бабков Л.М., Давыдова Н.А., Успенский К.Е.** Интерпретация колебательных спектров 2-, 4-бромбензофенонов на основе построения их структурно-динамических моделей с учетом механического ангармонизма
11. **Бабков Л.М., Давыдова Н.А., Успенский К.Е.** Колебательные спектры 2-бифенилметанола и их интерпретация на основе построения структурно-динамической модели молекулы с учетом механического ангармонизма
12. **Бабков Л.М., Королевич М.В., Моисейкина Е.А.** Интерпретация ИК спектра метил- β -D-глюкопиранозиды на основе результатов построения его структурно-динамической модели
13. **Белоголова Е.Ф., Доронина Е.П., Сидоркин В.Ф.** Молекулярный дизайн гипервалентных силациклофанов
14. **Бобров М.Ф., Цирельсон В.Г., Попова Г.В.** Квантово-топологический анализ нековалентных взаимодействий в глутаминовых производных циклотрифосфазена
15. **Богданова Т.Ф., Тихова В.Д., Пиоттух-Пелецкий В.Н., Фадеева В.П.** Моделирование фрагментного состава гуминовых кислот сибирских торфов в системе ИК-ЭКСПЕРТ
16. **Борисевич С.С., Янборисов В.М.** Расчет константы скорости химической реакции, протекающей через несколько переходных состояний

17. **Бузько В.Ю., Сухно И.В., Колечко Д.В., Колоколов Ф.А., Сушко В.А.** Молекулярное моделирование фотофизических свойств некоторых люминесцентных соединений
18. **Бурова Т.Г., Тен Г.Н., Анашкин А.А.** Квантово-механическое исследование спектров резонансного комбинационного рассеяния и двухфотонного поглощения молекулярных пар
19. **Варламова Е.В., Ткачук Н.А., Муратов Е.Н., Ляховский А.В., Тиньков О.А., Артеменко А.Г., Павловский В.И., Кузьмин В.Е.** QSAR анализ аффинитета 1,4-бензодиазепинов к центральным и периферическим бензодиазепиновым рецепторам
20. **Васильев П.М., Спасов А.А.** QSAR-моделирование синергизма компонентов при прогнозе фармакологической активности смесей природных и синтетических органических соединений
21. **Велиева Л.И., Агаева У.Т., Годжаев Н.М.** Молекулярное моделирование нейропептида шистостатина-10
22. **Волкова Т.Г., Стерликова И.О., Ключев М.В.** Исследование межмолекулярных взаимодействий в термотропных жидких кристаллах
23. **Высоцкий Ю.Б., Беляева Е.А.** «Простой» метод квантово-химической оценки термодинамики кластеризации замещенных алканов на поверхности раздела фаз вода/пар
24. **Гастилович Е.А., Клименко В.Г., Королькова Н.В., Серов С.А., Нурмухаметов Р.Н.** Аномальный эффект тяжелого атома в безызлучательной интеркомбинационной конверсии $S_1(\pi\pi^*) \sim \sim T_1(\pi\pi^*)$. Антрацен и 9,10-дихлорантрацен
25. **Гиричева Н.И., Петров В.М., Бардина А.В.** Внутреннее вращение и пирамидальная инверсия во фрагменте -S-NH₂ молекулы бензолсульфонамида
26. **Дементьев В.А.** Метрологические основания безэталонного спектрального анализа
27. **Демухамедова С.Д., Алиева И. Н., Годжаев Н.М.** Моделирование пространственной структуры таутомерных форм карнозина, его производных и их комплексов с цинком
28. **Демухамедова С.Д., Гаджиев З.И.** Моделирование колебательного спектра молекулы карнозина
29. **Джалмухамбетова Е.А., Смирнов А.П., Элькин Л.М.** Структурно_динамические модели и колебательные спектры дибензогетероциклов (флуорен, дибензофуран, дибензотиофен, карбозол)
30. **Джапаридзе К.Г., Девадзе Л.В., Майсурадзе Дж.П., Сепашвили Н.О., Бакурадзе Р.Ш.** Спиропираны с циклической частью для трехмерных элементов памяти

31. **Джапаридзе К.Г., Майсурадзе Дж.П., Девадзе Л.В., Сепашвили Н.О., Бакурадзе Р.Ш., Гугава М.Т.** Спиропираны с объемными фрагментами для элементов памяти
32. **Дридгер В.Е., Исхаков М.Х., Михайлов И.В., Баранов В.И.** Моделирование фотохимических превращений метилзамещенных молекул полиенового ряда. Определение квантовых выходов реакций
33. **Дубина Ю.М., Морозов В.А.** Диалоговый программный комплекс для оценки квантовомеханических величин
34. **Жохова Н.И., Баскин И.И., Палюлин В.А., Зефирова А.Н, Зефирова Н.С.** QSPR-прогнозирование характеристик полимеров на основе использования фрагментных дескрипторов с “выделенными” атомами
35. **Зверева Е.Е., Кацюба С.А.** Связь между колебательными параметрами и теплоемкостями ионных жидкостей
36. **Иванов В. В., Холин Ю.В., Христенко И.В.** Комплекс программ для исследований QSAR
37. **Иванов Ю.В.** Использование многодетерминантного приближения для расчетов энергии ионизации β -дикетонатных комплексов металлов
38. **Иванов Ю.В., Бабин Ю.В.** Исследование термодинамической стабильности циклических β -трикарбонильных соединений и их хлорзамещенных
39. **Исхаков М.Х., Дридгер В.Е., Михайлов И.В., Баранов В.И.** Моделирование и расчет квантовых выходов фотохимических реакций метил- и этилзамещенных аценов
40. **Кладиева А.В., Гордеев И.И., Элькин М.Д.** Структурно-динамические модели комплексов сероводород – аминокислоты
41. **Королевич М.В.** Роль метил- и нитрозаместителей в формировании ИК спектров глюкопиранозидов
42. **Корнилов М.Ю.** Моделирование всех тел Архимеда из атомов углерода
43. **Корнилов М.Ю.** Моделирование гигантских фуллеренов до C_{24000}
44. **Кочетова Л.Б., Кустова Т.П.** Квантовохимическое моделирование влияния растворителя на механизм аренсульфонирования глицина
45. **Кочетова Л.Б., Кустова Т.П., Калинина Н.В.** Квантовохимическое моделирование комплексов глицина с растворителями вода–1,4-диоксан и вода–2-пропанол
46. **Крылов А.Ф.** Об описании моделей газовых систем в рамках статистической механики Гиббса
47. **Крылов А.Ф., Овчинникова И.А.** Особенности описания газовых моделей во внешних силовых полях
48. **Курбанов И.С.** Молекулярная модель C-концевого фрагмента каталитического домена гуанилатциклазы А

49. **Лобанова Н.Г., Шестаков А.Ф.** Активация алканов биядерными ацетилацетонатными комплексами золота (I): квантово-химическое моделирование методом функционала плотности
50. **Лящук С.Н.** Влияние природы заместителя на стабильность тиоальдегид-S,S-диоксидов (сульфенов)
51. **Магдалинова Н.А., Волкова Т.Г., Клюев М.В.** Компьютерное моделирование реакции взаимодействия аминокислот с алифатическими альдегидами с учетом эффектов сольватации
52. **Мельников П.В., Шундрин Л.А., Поленов Е.А.** Особенности реконструкции динамически модулированной СТС в температурно-зависимых спектрах ЭПР анион-радикалов двух орто-нитробензотрифторидов
53. **Мельников П.В., Шундрин Л.А., Поленов Е.А.** Реконструкция переходного спектрального режима динамической модуляции СТС в температурно-зависимых спектрах ЭПР фторалкилированных анион-радикалов
54. **Миронов В.А., Бравая К.Б., Боченкова А.В., Немухин А.В.** Моделирование фотофизических свойств хромопротеина asFP595
55. **Михайлин А.А., Клименко Н.М., Чаркин О.П.** Квантово-химические расчеты поверхностей потенциальной энергии элементарных реакций последовательного дегидрирования молекул аланатов легких металлов
56. **Михайлов И. В.** О выборе естественных колебательных координат при расчёте вероятностей изомерных превращений
57. **Михайлов И.В.** Квантово-химические расчёты молекулярных систем, находящихся в пост- или предреакционном состоянии
58. **Нагаев Ю.С., Морозова Т.А., Жижин К.Ю., Вотинова Н.А., Кузнецов Н.Т.** Квантово-химическое моделирование нуклеофильного замещения *экзо*-полиэдрических атомов водорода в *клозо*-декаборатном анионе
59. **Новичкова Д.А., Боченкова А.В., Ермилов А.Ю., Немухин А.В.** Моделирование фотофизических свойств изомеров цианогидроксикумаринов
60. **Огниченко Л.Н., Артеменко А.Г., Ляховский А.В., Кузьмин В.Е.** Оценка эквивалентности вершин молекулярных графов на основе топологической модели информационного поля
61. **Панкратьев Е.Ю., Тюмкина Т.В., Парфёнова Л.В., Габдрахманов В.Ф., Юлдашбаев А.Т., Халилов Л.М., Хурсан С.Л.** Исследование реакции межлигандного обмена в системе $Cp_2ZrCl_2 - AlR_3$ (R=Me, Et) квантовохимическими методами
62. **Позднеев С.А.** Теория химических реакций
63. **Полищук П.Г., Артеменко А.Г., Муратов Е.Н., Кузьмин В.Е.** Применение метода случайного леса в решении задач QSAR на примере изучения токсичного действия химических соединений на *Tetrahymena pyriformis*
64. **Потешный Д.И., Павлючко А.И.** Применение квантово-химических расчетов для безэталонного анализа гетероатомных молекул

65. **Пятыгина М. В. , Мингалеева Г.Р.** Моделирование процесса термохимической переработки угля
66. **Рогачева О.Н., Попов А.В., Савватеева-Попова Е.В., Щеголев Б.Ф.** Термодинамическая оценка активации протеинкиназы A Ia (ПКА Ia). Анализ роли стэкинг-взаимодействия в связывании цАМФ регуляторной субъединицей ПКА Ia
67. **Скворцова М.И., Любан Ю.А.** Моделирование связи «структура-токсичность» органических соединений на основе методов теории графов
68. **Скворцова М.И., Палюлин В.А., Зефирев Н.С.** Моделирование связи между структурой и свойствами органических соединений на основе автоматической генерации инвариантов молекулярных графов
69. **Смекалкин Д.М., Озиева Е.Х., Казакова В.М., Поленов Е.А.** Квазиодномерные свойства симметричных p,p'-дизамещённых диарилперфторполиенов. Расчёты МО ЛКАО и модель свободного электрона.
70. **Смекалкин Д.М., Поленов Е.А.** Моделирование релейного зарядового эффекта фторного СТВ неэмпирическими расчётами полиенов с открытыми оболочками с CH₃- и CF₃-группами на концах. Зарядовая триада от аниона до катиона в гомологическом ряду
71. **Смекалкин Д.М., Поленов Е.А., Новосадов Б.К.** Орбитальная природа релейного зарядового эффекта ферми-контактного СТВ с ядрами ¹⁹F
72. **Смекалкин Д.М., Чаусов И.С., Новосадов Б.К., Поленов Е.А.** Релейный зарядовый эффект ферми-контактного СТВ с ядрами ¹⁹F в радикалах и ион-радикалах парадизамещённых фениленов
73. **Смоляр Н.Н., Ютилов Ю.М.** Моделирование внутримолекулярного процесса циклопревращения моноциклических 3-нитропиридин-2-онов в условиях гидраинолиза
74. **Смоляр Н.Н., Ютилов Ю.М.** Моделирование внутримолекулярного процесса циклопревращения моноциклических 4-(R-амино)-3-нитропиридинов в условиях гидраинолиза
75. **Смоляр Н.Н., Ютилов Ю.М.** Моделирование внутримолекулярного процесса циклопревращения моноциклических 5-нитропиридин-2-онов в условиях гидраинолиза
76. **Солкан В.Н.** Расчет методом DFT/B3LYP структуры и спектров КР комплексов переходных металлов Co, Ni, Zn, Pd, Pt с этиленом в канале цеолита ZSM-5
77. **Солкан В.Н.** Теоретический анализ механизма реакции окисления диоксида серы молекулярным кислородом в фторсульфоновой кислоте при комнатной температуре
78. **Соловьев А.Н., Баранов В.И., Павлючко А. И.** Моделирование структуры спектров дисперсной флуоресценции стильбена-h₁₂ и стильбена-d₁₂ параметрическим методом

79. **Талипов М.Р., Хурсан С.Л., Сафиуллин Р.Л.** Бирадикальное направление реакции нитрозооксидов с олефинами
80. **Тараканова Е.Г., Юхневич Г.В.** Структура молекулярных комплексов, присутствующих в растворах HF–ДФА
81. **Тен Г.Н., Нечаев В.В., Зотов Н.Б., Баранов В.И.** Влияние межмолекулярного взаимодействия на колебательные спектры поликристаллического аденина
82. **Тен Г.Н., Нечаев В.В., Щербаков Р.С., Баранов В.И.** Влияние цис и транс изомерии на структуру и колебательные спектры таутомеров урацила
83. **Тен Г.Н., Нечаев В.В., Панкратов А.Н., Баранов В.И.** Исследование влияния водородной связи на колебательные спектры комплементарной пары аденин-урацил
84. **Томилин О.Б., Станкевич И.В., Мурюмин Е.Е., Сыркина Н.П.** π -сопряженные системы в модифицированных одностенных углеродных нанотрубках и их электронные свойства
85. **Трач С.С., Молчанова М.С., Зефирова Н.С.** Математические модели вырожденных превращений органических соединений: S-графы экстринсивно и интринсивно вырожденных перегруппировок
86. **Трофимов М.И.** Полиномиальный алгоритм тестирования графов на изоморфизм
87. **Трофимов М.И.** Регулярные графы в качестве тестовых моделей
88. **Трофимов М.И.** Улучшенный алгоритм Флойда для работы с молекулярными графами
89. **Туровский Н.А., Пастернак Е.Н., Ракша Е.В., Голубицкая Н.А., Ракша А.В., Опейда И.А.** Молекулярный дизайн и реакционная способность комплексов органический пероксид - ониева соль
90. **Туровцев В.В., Орлов Ю.Д.** Индуктивный и стерический эффекты изопротильной и третбутильной групп в алканах
91. **Туровцев В.В., Орлов Ю.Д.** Анализ применимости составных методов к моделированию термодинамических свойств
92. **Тюмкина Т.В., Панкратьев Е.Ю., Парфёнова Л.В., Берестова Т.В., Юлдашбаев А.Т., Халилов Л.М., Хурсан С.Л.** Стереоспецифичность межлигандного обмена в системе $\text{Cr}^{\text{I}}/\text{Cr}^{\text{II}}/\text{ZrCl}_2 - \text{AlEt}_3$: исследование методом DFT
93. **Цыганкова И.Г., Женодарова С.М.** QSAR моделирование ингибиторов каспаз
94. **Чаркин О.П., Клименко Н.М., Макаров А.В.** Квантовохимическое исследование структуры, стабильности и спектральных характеристик интермедиатов 3d-металлопорфиринов с этиленом, ацетиленом и молекулярным водородом
95. **Шагидуллин А.Р., Зверева Е.Е., Кацюба С.А.** ИК спектроскопические маркеры конформационных превращений и ион-молекулярных

взаимодействий: от простых моделей – к сложным макроциклическим соединениям

96. **Шаталов В.М., Горностаева О.В., Пашкевич Ю.Г.** Двухъямный потенциал и эффект переключения спинового распределения в оксиде железа
97. **Швед А.А., Высоцкий Ю.Б.** Квантово-химическое описание образования тримеров и тетрамеров замещенных $2C_nH_{2n+1}$ -меланинов на поверхности раздела фаз вода/пар
98. **Элькин П.М., Шальнова Т.А., Гречухина О.Н.** Моделирование адиабатических потенциалов карбоновых кислот
99. **Юхневич Г.В., Тараканова Е.Г.** Единый способ теоретического описания параметров водородных мостиков $X-H\cdots X$ и $X-H\cdots Y$

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ*

<i>ПЛЕНАРНЫЕ:</i>	с. 14 – 20
<i>УСТНЫЕ:</i>	с. 21 – 41
<i>СТЕНДОВЫЕ:</i>	с. 42 – 132

* В алфавитном порядке по первому автору

ОТ ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО ЗНАНИЯ К ИНЖЕНЕРНОМУ УМЕНИЮ

Л. А. Грибов

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

В докладе рассматривается современное состояние методов расчёта структур многоатомных молекул, спектральных и химических процессов и естественные направления дальнейших работ в обсуждаемой области, которые должны постепенно привести к созданию приёмов инженерного прогноза с целью проектирования молекулярных устройств различного назначения.

МОЛЕКУЛЫ, ЖИЗНЬ, НАНОМАШИНЫ

В. И. Баранов

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

Акцентируется внимание на более широком, чем общепринятое, понимании термина «молекулярное моделирование», на основных задачах, возникающих в этой научной области.

Рассматриваются фундаментальные проблемы, связанные с закономерностями, проявляющимися при изучении процессов, протекающих в молекулярном мире (превращения молекул), в биосфере (в том числе, определяющих как явление жизни, так и саму возможность возникновения этого феномена) и при решении технических задач (разработка нанотехнологий, создание наномашин). В частности, на базе первых принципов с позиций теории молекулярных превращений проанализирован большой спектр специфических свойств молекулярных объектов и найдены аналогии в поведении молекул и объектов на более высоких стадиях организации материи вплоть до биосферы.

Обращается внимание на общность задач, возникающих при решении этих проблем, ключевую роль молекулярных процессов как основы широкого спектра наблюдаемых явлений.

Анализируются принципы и возможность физического описания таких процессов. Показывается, что разработанная теория и развитые методы расчета молекулярных превращений позволяют описывать очень широкий круг фундаментальных процессов молекулярного и биологического мира, анализировать их, проводить модельные расчеты, максимально приближенные к реальным объектам, и решать задачи, возникающие при проектировании и построении наномолекулярных устройств.

РАЗВИТИЕ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Б. К. Новосадов

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН
bk.novosadov@mail.ru*

Представлен обзор новых методов решения уравнений квантовой химии, составляющих основу теории молекулярных орбиталей (МО). Доказана теорема о том, что МО имеют вид линейных комбинаций атомных орбиталей (ЛКАО). Аналогичная структура решения установлена для уравнения Дирака.

Развита теория ССП, в которой исследуется аналитическое поведение МО с учетом взаимодействия электронов и показывается, что функция МО ЛКАО пополняется элементами внутри ядерного полиэдра молекулы, иными словами, показано, каким образом в модели ССП формируется электронное облако в межъядерном пространстве.

Построена теория молекулярных гармоник, приводящая к простому алгоритму вычисления асимптотической поверхности потенциальной энергии молекулы при любых конфигурациях положений ядер молекулы, что позволяет изучать корреляционные диаграммы электронных состояний при геометрических перестройках молекулярных структур.

Создана теория вычисления матричных элементов энергии молекулы в базисе АО *экспоненциального вида* (к которым, в частности, относятся слэтеровские функции), даны алгоритмы вычисления многоцентровых матричных элементов квантовой химии и предложен универсальный экспоненциальный базис в виде приведенных функций Бесселя полуцелого, а также вещественного индекса, что дает возможность модернизации квантовохимического математического обеспечения в виде проекта «БЕССЕЛИАН», составляющего альтернативу пакету «ГАУССИАН».

МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ В ДИЗАЙНЕ НЕЙРОПРОТЕКТОРОВ

Н. С. Зефирова

Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова

Методы молекулярного моделирования играют важнейшую роль на начальных этапах создания новых лекарственных средств при поиске и оптимизации соединений-лидеров. Комплексное применение молекулярного моделирования и методов исследования количественной связи между структурой соединений и их активностью (QSAR) позволяет значительно сократить временные затраты на отбор соединений-кандидатов на предклинические испытания.

В докладе рассматривается роль современных методов молекулярного моделирования, молекулярной динамики, виртуального скрининга и QSAR в создании новых нейропротекторных препаратов. Приводится детальный анализ молекулярных моделей важнейших биомишеней нейропротекторных препаратов и их комплексов с агонистами, антагонистами, блокаторами ионных каналов и модуляторами. Обсуждается проблема влияния структурных модификаций лигандов на их взаимодействие с определенным типом рецепторов и создания веществ, избирательно и эффективно воздействующих только на заданный тип или подтип рецептора.

На примере новейшего нейропротекторного препарата *димебона* продемонстрировано, каким образом могут быть найдены новые уникальные свойства у уже применяемых по другому назначению лекарств.

МОДЕЛИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР И ИХ СВОЙСТВ

Л. А. Чернозатонский^а, И. В. Станкевич^б

^а*Н.М. Эмануэля Институт биохимической физики РАН, 119334 Москва*

^б*А.Н. Несмеянова Институт элементоорганических соединений РАН, 119991 Москва*

В докладе дан обзор квантово-химического моделирования последних лет геометрии и физико-химических свойств углеродных наноструктур.

Обсуждаются следующие структуры и их свойства:

Графеновые структуры: уникальные электронные свойства одно- и двухслойных структур; графеновые наноленты (включая наноленты с модифицированными краями и допированные атомами); графеновые "квантовые точки", "ветвистые" структуры и структуры с вакансиями и топологическими дефектами; графены с «линиями» ковалентно-присоединенных атомов водорода; графеновые структуры с адсорбированными атомами и молекулами.

Углеродные нанотрубы (УНТ): структура и физико-химические свойства чистых однослойных и многослойных УНТ; функционализированные УНТ (гидрированные, фторированные и др.); УНТ, заполненные атомами металлов и молекулами (в частности, «стручки» с фуллеренами и квазиодномерными кристаллами); многотерминальные УНТ соединения с топологическими дефектами (электронные и упругие свойства), ковалентно-связанные УНТ структуры; графен-УНТ структуры.

Фуллерены: комплексы C_{60} с атомами переходных металлов; гетерофуллерены; малые фуллерены (C_{20} , C_{28} , C_{36} - структура молекул, их полимерные фазы), большие фуллерены ($N > 100$) и онионы; структура, физико-химические свойства новых C_{60} фуллереновых производных и полимерных фаз.

Кратко обсуждены методы вычислений геометрии и физико-химических характеристик наноструктур: метод сильной связи, полуэмпирические методы, методы на основе теории функционала плотности (программы PRIRODA, SIESTA, GAUSSIAN и др.), методы молекулярной динамики.

Сегодняшний потенциал вычислительных методов открывает широкие перспективы для моделирования новых наноструктур и их свойств.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ.

ПУТЕШЕСТВИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАТОРОВ В МИР КВАНТОВОЙ ХИМИИ ПО СЛЕДАМ МАЙКЛА ДЬЮАРА

Р.Ф. Васильев, А.Т. Трофимов, Ю.Б. Цаплев

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

В последнее время идет усовершенствование методов квантовохимических расчетов и, вероятно, эта тенденция сохранится. Однако следует иметь в виду ряд естественных ограничений для количественной интерпретации, связанных с нестрогостью и приближенным, вероятностным характером квантово-механической модели строения и поведения многоатомных систем. В частности, важное понятие поверхности потенциальной энергии (ППЭ) является строгим только в приближении Борна–Оппенгеймера. Случайные ошибки расчета энергии связаны с попаданием в ложные минимумы ППЭ; систематические ошибки при быстром горизонтальном переходе между ППЭ - с принципом неопределенности. При времени перехода 10^{-14} или 10^{-13} с, естественное уширение терма составляет 6 или 0.6 кДж/моль, и добиваться большей точности вычислений не имеет смысла.

Имеются печальные примеры поверхностного подхода к квантовохимическому решению физико-химических, кинетических или структурных проблем. И предпочтителен вариант, когда программа столь проста в обращении и дружелюбна, что экспериментатор может пользоваться ею, «сосредоточившись на научной проблеме и не вдаваясь в квантовую и термодинамическую экзотику» (Michael J.S. Dewar). Этим требованиям отвечает пакет «дьюаровских» полуэмпирических методов МОРАС и поздние версии МОРАС 2007 и МОРАС 2009.

В докладе авторы делятся опытом применения МОРАС для интерпретации опытных данных по кинетике и механизму органических реакций, в том числе с переходом на электронновозбужденную ППЭ и генерацией эмиттеров хемилюминесценции. Обойти ложные минимумы на ППЭ, снизить случайные ошибки можно посредством повторения компьютерного эксперимента (большое число точек, малый шаг при расчете профиля реакции), отбрасывания завышенных значений энергии, анализа протокола итераций, позволяющего выявить «плохие» точки.

**ФОРМИРОВАНИЕ И ПРОВЕРКА СТРУКТУРНЫХ ГИПОТЕЗ:
ПРЕИМУЩЕСТВА АКСИОМАТИЧЕСКОГО ПОДХОДА.**

М. Е. Эляшберг, К. А. Блинов, С. Г. Молодцов, Т. С. Чуранова

Advanced Chemistry Development

Процесс установления структуры молекулы сводится к формированию структурных гипотез и их последующей проверке. Для идентификации *новых* сложных соединений используется информация, извлекаемая из МС и 2М ЯМР спектров. Известно [1], что эта информация очень часто оказывается *нечеткой, неполной, противоречивой и неопределенной*. Поэтому из одних и тех же спектральных данных разные группы спектроскопистов нередко выводят разные структуры. Результатом этого является большое число работ, посвященных пересмотру ранее опубликованных структур. Применение экспертных систем (ЭС) позволяет резко понизить вероятность ошибочного решения структурной задачи. Разработанная нами экспертная система Structure Elucidator [1], ориентирована на определение структуры с учетом указанных свойств исходной информации. Эта информация для каждой конкретной задачи представляется как система «аксиом». Программа находит все без исключения структуры, являющиеся следствиями этих «аксиом». Использование быстрых и весьма точных эмпирических методов расчета ЯМР спектров позволяет автоматически выделить одну или несколько наиболее вероятных структур. При этом может быть установлена и относительная стереохимия нового соединения. В последнее время появились работы, в которых проверку структурных гипотез, выдвинутых исследователями, предлагается проводить квантовым расчетом ЯМР спектров. В докладе показано, что этот метод не является оптимальным. Предлагается генерировать *наиболее вероятные* структурные гипотезы с помощью ЭС, а дальнейшее их уточнение (если необходимо) и окончательный выбор структуры и ее стереохимии производить с применением квантовой химии. В докладе приводятся многочисленные примеры, показывающие преимущества предложенного подхода.

[1] М.Е. Эляшберг, К.А. Блинов, С.Г. Молодцов, Е.Д. Смурный. *Ж. анал. хим.* **2008**, *63*, 13–20.

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ЭМПИРИЧЕСКОГО РАСЧЕТА ЯМР
СПЕКТРОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ СТЕРЕОХИМИИ
ОРГАНИЧЕСКИХ СТРУКТУР.**

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

Advanced Chemistry Development, Москва

Задача определения относительной стереохимии новых природных соединений является очень актуальной, так как от стереоконфигурации существенно зависят многие свойства молекулы (реакционная способность, биологическая активность и т.д.). Для определения относительной стереохимии чаще всего используются двумерные NOESY(ROESY) ЯМР спектры в сочетании с квантовохимическими предсказаниями химических сдвигов в спектрах ЯМР ^{13}C . Квантовохимические расчеты весьма трудоемки и требуют предварительной оптимизации геометрии, что препятствует широкому применению этих методов в повседневной практике. В связи с этим нами была исследована возможность использования эмпирических методов предсказания ЯМР спектров для выявления набора наиболее вероятных стереоизомеров [1], подлежащих дальнейшему экспериментальному и теоретическому изучению.

Показано, что в случае сравнительно жестких структур наиболее предпочтительные варианты относительной стереохимии органических молекул могут быть установлены с помощью достаточно быстрых эмпирических методов автоматического расчета спектров ЯМР ^{13}C . Разработана программа генерации всех стереоизомеров, отвечающих заданной структуре. Расчет ЯМР ^{13}C спектров всех стереоизомеров с последующим ранжированием их по степени близости расчета с экспериментом позволяет выделить один или несколько наиболее вероятных стереоизомеров. Дальнейшая фильтрация производится с использованием спектров NOESY(ROESY). Предложенный подход позволяет автоматизировать решение весьма важной и массовой исследовательской задачи. Работоспособность этого подхода подтверждена на большом числе природных соединений, принадлежащих к различным классам. В докладе приводятся примеры и анализируются достоинства и недостатки описанной методологии.

[1] Elyashberg M.E., Blinov K.A., Williams A.W. *Magn. Reson. Chem.* **2009**, 47 (в печати).

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КАК ОСНОВА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПРИРОДНЫХ ИНСЕКТИЦИДОВ

Л.И.Велиева, И.Н.Алиева, М.А.Мусаев

Бакинский Государственный Университет

Одной из актуальных проблем современной науки является поиск и целенаправленный синтез соединений, используемых для регуляции численности вредителей сельскохозяйственных культур. К числу таких соединений относятся нейропептиды, синтезируемые нейросекреторными клетками мозга различных видов насекомых, в частности, *Calliphora Vomitoria*, *Drosophil melanogaster*. Они ингибируют синтез и выделение ювенильных гормонов в процессе онтогенеза насекомых, участвуют в нейротрансмиссии и регуляции функций нервной системы. Целью настоящего исследования явилось изучение пространственной структуры, конформационных свойств и электронно-динамических характеристик нейропептидов – Leu галлатостатина-4, дроостатина-3, и аллатоститинов 1-4. В работе проведен сопоставительный анализ результатов, полученных теоретическими методами – полуэмпирическими методами молекулярной механики и квантовой химии. Согласно результатам исследования эти нейропептиды обладают компактной пространственной структурой и содержат α -спиральный сегмент, включающий остатки Arg2-Pro3-Tyr4-Ser5-Phe6-Gly7-Leu8. Низкоэнергетические конформационные состояния этих молекул стабилизированы водородными связями, в образовании которых участвуют атомы основной цепи остатков Arg2 и Ser5. Следует отметить, что именно остаток аргинина в положении 2 пептидной цепи образует максимально большое число внутримолекулярных контактов, в то время как алифатическая боковая цепь Leu8 ориентирована в сторону от пептидной цепи. Боковые цепи двух других остатков Tyr4 и Phe6 также ориентированы в окружающую среду, поэтому можно утверждать, что молекулы имеют гидрофобную оболочку, которая и будет определять их функциональную активность при взаимодействии с рецепторными участками белков.

**ИЕРАРХИЯ НЕКОВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ВО ВТОРИЧНЫХ
СТРУКТУРАХ ПЕПТИДОВ. СОВМЕСТНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ
ЧАСТОТНЫХ СДВИГОВ И ТЕОРИИ БЕЙДЕРА.**

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

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

Методами теории функционала плотности (приближение B3LYP) рассчитано строение C5, C7 и C10 структур на основе аланина. В приближении CPMD/BLYP найдено пространственное строение белковой α -спирали и β -складчатых листов. Совместное использование частотных сдвигов и квантово-топологической теории Бейдера позволило выявить и количественно охарактеризовать нековалентные взаимодействия (H-связи), стабилизирующие вторичные структуры пептидов [1]. Найдено, что энергии первичных N–H...O H-связей убывают в следующем порядке: C13 (α -спираль) > C5 \geq C7 > C10. Расчетные энергии вторичных N–H...O, N–H...N, and H...H взаимодействий сопоставимы с первичными H-связями (~ 4.5 ккал/моль). C–H...O взаимодействие остов-боковая цепь в α -спирали оказалось наиболее слабым нековалентным взаимодействием в рассматриваемых системах: его энергия составила ~0.5 ккал/моль. Найдено, что квантово-топологический анализ электронной плотности является удобным средством идентификации вторичных взаимодействий (C=O...H–C and H...H) и бифуркатных H-связей, в то время как изучение частотных сдвигов весьма эффективно при количественном описании первичных и вторичных H-связей типа N–H...O. Сопоставление кластерных [2] и периодических [1] моделей вторичных структур пептидов на основе аланина позволило выявить роль размерного фактора при формировании внутри- и межцепочечных H-связей.

Работа поддержана РФФИ (грант № 08-03-00515а).

Литература:

- [1] M.V. Vener, A.N. Egorova, D.P. Fomin, V.G. Tsirelson, J Phys. Org. Chem., DOI 10.1002/poc.1445.
- [2] M.V. Vener, A.N. Egorova, D.P. Fomin, V.G. Tsirelson, Chem. Phys. Lett. 440 (2007) 279.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ В ПРОТЯЖЕННЫХ МОЛЕКУЛАХ

Л. А. Грибов, В. А. Дементьев

Институт геохимии и аналитической химии им. В.А. Вернадского РАН, Москва

Нестационарные колебательные состояния протяженных молекулярных сред ответственны за протекание в них химических реакций и фотохимических процессов. К таким нестационарным состояниям относится распространение по молекуле локального колебательного возмущения, возникшего в результате, например, удара по поверхности наночастицы или кристаллита. Возмущение в форме сложных колебаний распространяется вглубь частицы и может сконцентрироваться в малой области и, тем самым, инициировать химическую реакцию вдали от поверхности частицы.

В [1] предложена вычислительная схема, позволяющая анализировать ход распространения колебаний по молекулярной среде, причем используются молекулярные параметры, накопленные ранее в базах данных.

В докладе приводятся результаты компьютерных экспериментов, в которых реализация данной вычислительной схемы позволила получить первые наглядные представления об особенностях нестационарных состояний крупных молекулярных систем. Выяснено, что резкая анизотропия молекулярной среды приводит к появлению избранных направлений распространения в ней колебательного возмущения. В частности, могут существовать области, куда колебательная энергия не проникает вовсе. Это дает возможность транспортировать энергию, первоначально локализованную на поверхности наночастицы, в определенные внутренние области почти без потерь на рассеяние по всему молекулярному объему. Следовательно, возникает возможность анализа и дизайна таких сред, в которых воздействие на поверхность приведет к химическим и фотохимическим превращениям в реакционных центрах, расположенных в глубинных областях наночастиц.

1. Л.А. Грибов. Колебания молекул, Изд. 3, УРСС, М., 2008

ПРИМЕНЕНИЕ СУПЕРВЫЧИСЛЕНИЙ ДЛЯ ПРЕДСКАЗАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

А. В. Дзябченко

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

Прогресс в понимании физико-химических свойств наносистем, а также механизмов их формирования на основе процессов самосборки невозможен без опережающего развития методов численного моделирования твердотельных молекулярных структур. Эти методы призваны также играть роль инструментов теоретической проработки и конструирования новых наносистем, аналогично тому, как в строительной индустрии сооружению зданий из строительных материалов предшествует этап их проектирования в архитектурной мастерской или конструкторском бюро. В докладе представлен обзор достижений в области предсказания идеальной кристаллической структуры молекулярных органических веществ на основе глобальной минимизации потенциальной энергии, вычисляемой с эмпирическими атом-атомными потенциалами [1]. Дальнейшее развитие существующих методов и программ видится в приложении к проблеме реальной структуры твердых веществ, в том числе содержащей точечные и размерные дефекты упаковки, микрокристаллические домены, а также нанокристаллического и аморфного состояния. В настоящее время это направление получило новый импульс развития, что связано с внедрением технологий параллельных супервычислений, позволяющих увеличить скорость вычислений на порядки. Особый интерес вызывают недорогие решения на базе графических процессоров с многоядерной архитектурой, адаптированных для проведения математических расчетов обычного типа (технология Nvidia CUDA). В докладе рассмотрены основные варианты реализации параллельного алгоритма глобальной минимизации энергии молекулярного кристалла, их достоинства или недостатки в зависимости от архитектуры вычислительных устройств.

ЛИТЕРАТУРА

[1]. Дзябченко А.В. От молекулы к твердому телу: предсказание структур органических кристаллов. Ж. физической химии 2008, Т. 82, No. 10, С. 1861–1870.

ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕОРИИ ОБОБЩЕННЫХ ЗАРЯДОВ В АДСОРБЦИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ

А.М. Долгонос

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

Развит метод априорного расчета константы Генри, использующий связи между структурными характеристиками молекул и их энергетическими, геометрическими и топологическими свойствами, проявляющимися в адсорбции.

С помощью теории обобщенных зарядов выведена форма межмолекулярного потенциала, разработаны процедуры расчета энергии взаимодействия сложных молекул. В частности, выведено выражение для энергии адсорбции молекулы, учитывающее строение молекулы и химическую структуру однородного адсорбента. Выведены правила сумм для расчета энергии жестких и нежестких молекул. Определены условия фрагментации молекул в соответствии с барьерами внутримолекулярного вращения.

Характеристика ван-дер-ваальсовой формы молекулы, стерический фактор, определяется с помощью вектора длин межатомных маршрутов, найденного для графа, соответствующего структуре молекулы. Теоретический анализ данных по адсорбции кольцевых молекул на шероховатых адсорбентах привел к обнаружению нового эффекта ограничения свободы таких молекул, усиливающего адсорбцию.

Описаны и предсказаны эффекты нарушения жесткости адсорбированной молекулы. Разработан способ определения барьеров внутримолекулярного вращения по данным адсорбции молекул.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИПЕРПОЛЯРИЗУЕМОСТЕЙ π -СИСТЕМ. ОТ ПОЛИЕНОВ ДО НАНОТРУБОК

В. В. Иванов, Т. А. Клименко

Химический факультет Харьковского Национального университета

им. В. Н. Каразина, Харьков, Украина

E-mail: vivanov@univer.kharkov.ua

Молекулярные соединения с большими значениями нелинейно-оптических характеристик представляют значительный интерес при создании устройств обработки информации. Большинство квантовохимических расчетов поляризуемостей и гиперполяризуемостей π -сопряженных молекул и комплексов опирается на ограниченный метод Хартри-Фока. Вместе с тем известно, что учет корреляционных эффектов (т.е. выход за рамки метода Хартри-Фока) является важным моментом в проблеме описания отклика электронной системы на внешнее электрическое поле. В связи с этим в настоящей работе проведено исследование возможностей эффективного метода связанных кластеров (coupled cluster, CC), который прекрасно зарекомендовал себя в неэмпирических расчетах. Разработанная нами программа позволяет проводить π -электронные (метод Паризера-Парра-Попла) расчеты CC. Метод реализован в стандартном варианте, который учитывает однократные и двукратные возбуждения (CCSD), а также в расширенном варианте, точно учитывающем трехкратные и четырехкратные возбуждения (CCSDTQ). Проведены полуэмпирические расчеты (гипер)поляризуемостей ряда π -сопряженных углеводородов: полиены, системы с тройной связью, конденсированные углеводороды, фрагменты нанотрубок. Для малых молекул проведено сопоставление расчетных данных с результатами точного метода полного конфигурационного взаимодействия и доступными экспериментальными данными. Обнаружены эффекты связанные с взаимодействием “ортогональных” π -подсистем в соединениях с тройной связью. Так при расчетах π -(гипер)поляризуемостей полиенов стандартный метод CCSD приводит к точным результатам, в то время как для адекватного описания ацетиленов требуется точный учет конфигураций высшей кратности в методе CCSDTQ.

ПРОБЛЕМА QSAR АНАЛИЗА СМЕСЕЙ СОЕДИНЕНИЙ

В.Е. Кузьмин, Е.Н. Муратов, А.Г. Артеменко, Е.В. Варламова

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

Использование смесей лекарственных веществ становится все более популярным и позволяет добиться гораздо большего терапевтического эффекта, нежели использование препаратов по отдельности. Однако, на сегодняшний день не существует теоретического инструмента, позволяющего осуществлять QSAR анализ подобных систем. Как правило, взаимодействие смеси с биологической мишенью не может быть описано как среднее значение между взаимодействиями отдельных компонентов, потому что последние в таком случае имеют различную активность. Это также применяется к смесям соединений, имеющих синергическое и антисинергическое действие.

В связи с вышеизложенным симплексный QSAR подход был усовершенствован таким образом, чтобы его можно было использовать для анализа смесей соединений. Для этого необходимо определить принадлежность несвязных симплексов к одной или разным молекулам. В данном случае такие несвязные симплексы будут описывать структуру не одиночной молекулы, а характеризовать пару различных молекул. Фактически, симплексы данного вида являются структурными дескрипторами смесей соединений. Их использование позволяет анализировать синергизм, антисинергизм или конкурентное взаимодействие смеси с биологической мишенью. Если в рамках одной задачи рассматриваются и смеси и индивидуальные соединения, то для корректного описания такой системы необходимо представлять индивидуальные соединения как смесь двух одинаковых молекул. Таким образом, упомянутый выше подход был назван "double nD QSAR". Несмотря на то, что данная методика может использоваться только для бинарных смесей, ее можно довольно легко преобразовать для более сложных систем. Для молекулярных смесей можно использовать еще один вид симплексов – симплексы с межмолекулярными связями.

В данной работе использование "double nD QSAR" представления молекулярной структуры демонстрируется на примере смесей антивирусных препаратов ингибирующих репликацию полиовируса.

**ВОССТАНОВЛЕНИЕ АКЦЕПТОРОВ ЭЛЕКТРОНОВ ХЛОРОФИЛЛОМ В
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МОДЕЛЯХ ФОТОСИНТЕЗА: ВЛИЯНИЕ
ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА**

А. В. Лобанов^{1,2}, О. В. Неврова¹, Г. Г. Комиссаров¹

¹*Институт химической физики имени Н.Н. Семенова РАН, Москва*

²*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический
факультет*

В процессе фотосинтеза за счет энергии фотонов, поглощенных хлорофиллом (Хл), происходит последовательность редокс-реакций против градиента электрохимического потенциала. Под действием света Хл способен переходить из основного в возбужденное состояние, меняя при этом знак редокс-потенциала φ° . Таким образом, молекула Хл в основном состоянии способна окислить H_2O_2 , а в возбужденном – передавать e^- на подходящий по энергетическому уровню акцептор. Моделирование фрагментов цепи переноса e^- важно для выяснения молекулярного механизма элементарных процессов конверсии энергии света при фотосинтезе.

Нами исследованы процессы фотовосстановления витамина K_3 , никотинамид-адениндинуклеотидфосфата (НАДФ^+), метилового красного, дифосфат- и бикарбонат-анионов присутствии Хл, нанесенного на силикагель, и в растворах. С использованием комплекса физико-химических методов получены данные о комплексообразовании Хл и акцепторов в растворах, свидетельства переноса e^- в паре Хл-акцептор и кинетические зависимости восстановления акцепторов. Показано влияние величины заполнения поверхности силикагеля молекулами Хл. Найдены условия, при которых в моделях фотосинтеза происходит перенос электронов от H_2O_2 к акцептору. В отсутствие хлорофилла восстановление акцепторов не выявлено. Также показано, что восстановленные формы акцепторов не реокисляются H_2O_2 .

Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН № 15 «Происхождение жизни и эволюция геобиологических систем».

ИЗУЧЕНИЕ АКТИВНОГО САЙТА АЦЕТИЛХОЛИНЭСТЕРАЗЫ МЕТОДОМ КМ/ММ

Лушекина С.В., Морозов Д.И., Немухин А.В.

Институт биохимической физики РАН, Москва, Россия

Ацетилхолинэстераза (АХЭ) – фермент, принадлежащий к классу сериновых гидролаз, являющийся ключевым компонентом холинэргических синапсов мозга и нервно-мышечного соединения. Основная биологическая роль фермента – обрыв передачи нервного импульса при помощи быстрого гидролиза в синаптической щели нейромедиатора ацетилхолина с образованием холина и уксусной кислоты. Нарушения в работе АХЭ приводят к таким тяжелым заболеваниям, как болезнь Альцгеймера; различные боевые отравляющие вещества имеют своей целью ингибирование АХЭ – этим обусловлен сильный научный интерес к этому ферменту. Бутирилхолинэстераза (БХЭ) является родственным ферментом без однозначной физиологической функции, но играющим важную роль в расщеплении ксенобиотиков, попадающих в плазму крови, таких как наркотики (кокаин), боевые отравляющие вещества (зоман, зарин), лекарственные препараты (сукцинилхолин) и т.д. Вследствие этого мутации БХЭ влекут за собой существенные физиологические последствия.

При помощи *ab initio* комбинированного квантово-механического и молекулярно-механического метода (КМ/ММ) был изучен механизм реакции гидролиза ацетилхолина ацетилхолинэстеразой, включая стадии ацилирования и деацилирования и механизм гидролиза сукцинилхолина бутирилхолинэстеразой. Для довольно большой квантовой части был использован метод PBE0/aug-6-31+G* и силовое поле AMBER для молекулярно-механического описания белкового окружения.

Помимо построения энергетических профилей этих реакций, было рассмотрено влияние выбора квантовой части на результаты расчетов, влияние наиболее часто встречающихся мутаций бутирилхолинэстеразы на энергетический профиль реакции гидролиза сукцинилхолина.

Работа частично поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований (проект 07-03-00059-а). Программа ОХНМ РАН №9.

**ПРОГРАММА *Dyn Vis* — ВИЗУАЛИЗАТОР ПОВЕРХНОСТЕЙ
ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ РЕАГИРУЮЩИХ СИСТЕМ
И ДИНАМИКИ ЭЛЕМЕНТАРНОГО АКТА
ХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ**

А. А. Михайлин, Ю. С. Нагаев, Т. А. Морозова

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

Теория элементарного акта химического превращения — обязательный раздел курса физической химии для химических и химико-технологических специальностей вузов. Традиционно теория переходного состояния считается менее наглядной, чем теория активных столкновений, более абстрактной, а потому более сложной для восприятия. Как показывает практика, сложности у студентов возникают не при освоении математического аппарата теории, а уже на этапе знакомства с ее основными понятиями.

Чтобы облегчить студентам знакомство с этими понятиями, мы создали оригинальную компьютерную программу *DynVis*, предназначенную для визуализации поверхностей потенциальной энергии реагирующих систем и их сечений, а также динамики элементарного акта химического превращения. Постоянная визуальная связь между тремя основными графическими элементами программы иллюстрирует связь между поверхностью потенциальной энергии, энергетическим профилем и путем реакции, детализируя представление об элементарном акте как о движении фигуративной точки по поверхности потенциальной энергии при помощи синхронных анимационных эффектов. Кроме того, программа позволяет анализировать влияние распределения энергии по степеням свободы реагирующей системы на динамику и результат химического взаимодействия.

Программа преимущественно ориентирована на использование в учебном процессе, однако может быть полезна также в научных исследованиях (например, для визуализации результатов квантово-химических расчетов поверхностей потенциальной энергии различных молекулярных систем).

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРЕДСКАЗАНИЯ СИГНАЛОВ ЯМР АТОМОВ
УГЛЕРОДА ПРИ ГЕНЕРАЦИИ СТРУКТУР В ЭКСПЕРТНОЙ СИСТЕМЕ
STRUCTURE ELUCIDATOR**

С. Г. Молодцов^{*}, К. А. Блинов, М. Е. Эляшберг

^{*}*Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН
Advanced Chemistry Development (ACD), Москва*

Экспертные системы по установлению строения молекул предназначены для получения исчерпывающего набора структур, удовлетворяющих всем ограничениям, известных исследователю. Ранее нами были разработаны алгоритмы и программы генерации структур по данным 1М и 2М ЯМР спектроскопии и предсказания их ЯМР спектров. Модельный спектр ЯМР ¹³С используется как фильтр для отсева «лишних» структур и ранжирования списка оставшихся сгенерированных структур по степени совпадения их расчетных и экспериментальных химических сдвигов. Предлагается в процессе генерации структур предсказывать сдвиги ЯМР ¹³С атомов углерода в частично построенных структурах и использовать полученные данные для сокращения числа структур и времени их генерации.

На каждом шаге генерации определяются новые вершины структуры с известными вторыми сферами окружения. Далее, для каждой сферы предсказывается допустимый интервал сдвига центрального атома углерода и проверяется попадание экспериментального сдвига данного атома в допустимый интервал. Если сдвиг атома не содержится в допустимом интервале, то считается, что окружение атома построено неверно, и происходит переход на другую ветку генерации. С целью сокращения времени генерации данные о новых сферах окружения и допустимых интервалах сохраняются в процессе генерации.

В докладе обсуждается использование разработанных алгоритмов в рамках экспертной системы *StrucEluc* [1]. Приводятся результаты решения задач по установлению структуры органических соединений с использованием предсказания сдвигов ЯМР ¹³С атомов углерода в процессе генерации структур. Показана эффективность предложенного подхода.

1. Elyashberg M.E., Blinov K.A., Molodtsov S.G., Williams A.J., Martin G.E. *J. Chem. Inf. Model.* **2007**, *47*, 1053-1066

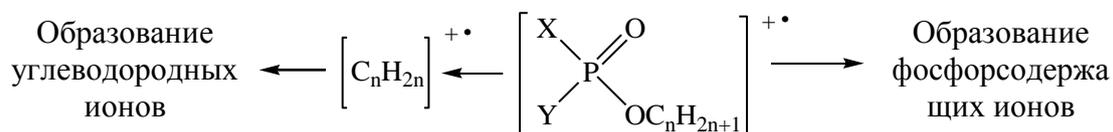
МОДЕЛИРОВАНИЕ МАСС-СПЕКТРОВ ТОКСИЧНЫХ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Ю.И. Морозик, А.О. Смирнов, Г.В. Галяев

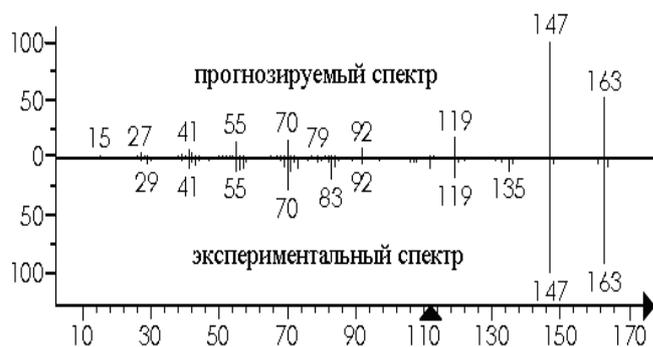
Военная академия радиационной, химической и биологической защиты имени
Маршала Советского Союза С.К. Тимошенко

Все высокотоксичные фосфорорганические отравляющие вещества (ФОВ) принадлежат к широкому классу эфиров фосфорных кислот, поэтому их направления фрагментации в условиях электронной ионизации весьма сходны.

Общую схему распада эфиров фосфорных кислот можно представить следующим образом:



Метод прогнозирования масс-спектров ФОВ заключается в следующем. К масс-спектру исходного олефина, углеродная структура которого соответствует углеродной структуре алкоксильного радикала в молекуле ФОВ, добавляют пики фосфорсодержащих ионов, массовые числа и относительные интенсивности которых найдены путём изучения качественных и количественных закономерностей фрагментации известных представителей исследуемых классов ФОВ.



Прогнозируемый и экспериментальный масс-спектры
О-2-этилгексил, N,N-диэтиламиноциан-фосфата.

Метод опробован на соединениях таких классов как О-алкилалкилфторфосфонаты, О-алкил, N,N-диаминоцианфосфаты и О-метил, О-алкилалкилфосфонаты. Для каждого класса спрогнозировано несколько десятков масс-спектров, которые удовлетворительно совпадают с экспериментальными.

Разработанный метод используется для создания банков данных по масс-спектрам с электронной ионизацией неизученных ФОВ.

СОПОСТАВЛЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ФОТОИЗОМЕРИЗАЦИИ

В.А. Морозов, Ю.М. Дубина, П.П. Шорыгин

Институт органической химии РАН, Институт проблем управления РАН

Перераспределение заселенности различных изомерных состояний молекулы в процессе фотоизомеризации описывают на основе использования разных методов. Например, на основе решения различного вида кинетических уравнений для заселенности состояний молекулы. Это дифференциальные уравнения первого порядка по времени с постоянными или зависящими от времени коэффициентами, подбираемыми с учетом особенностей рассматриваемого процесса фотоизомеризации (“кинетическое моделирование фотоизомеризации”). Математическое моделирование процессов фотоизомеризации проводят также на основе использования формализма редуцированной по состояниям спонтанно излучаемых фотонов матрицы плотности для молекулы в поле описываемых классической теорией световых импульсов. При этом наряду с изменениями заселенности состояний молекулы может учитываться также и “изменение когерентности” переходов между ними. В докладе приводятся результаты проведенного на основе численных решений соответствующих уравнений определения динамики заселенности собственных состояний ряда простейших модельных молекул, позволяющие охарактеризовать сходство и различия результатов моделирования процессов фотоизомеризации при использовании различных вариантов кинетического моделирования, с одной стороны, и отмеченного формализма матрицы плотности, с другой стороны. Например, для ряда простейших моделей молекул результаты описания динамики заселенности состояний молекулы при использовании некоторых видов кинетических уравнений и при использовании формализма матрицы плотности показали близкое сходство, когда рассматривается случай облучения молекулы длительным (по отношению к времени жизни резонансно возбуждаемого состояния молекулы) импульсом света, но значительное различие для случая облучения молекулы коротким импульсом света.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ВИТАМИНОВ В СМЕСЯХ МЕТОДОМ НЕЗАВИСИМЫХ КОМПОНЕНТ

**Муштакова С.П., Монахова Ю.Б., Астахов С.А, Сазонов А.А.,
Колесникова С.С.**

Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского

Количественные методы спектрального анализа многокомпонентных смесей сложного состава являются широко используемым и активно развиваемым инструментом аналитической химии. В наиболее практически заманчивой постановке спектральный анализ смесей подразумевает определение числа значимых компонент, их идентификацию и нахождение концентраций. Для решения подобной задачи создан представительный арсенал альтернативных методов анализа смесей в области хемометрики.

Для моделирования спектров использован универсальный алгоритм MILCA, основанный на поиске наименее зависимых компонент смесей на основе минимизации численных значений взаимной информации как меры зависимости сигналов. Алгоритм использован для анализа витаминов в сложных смесях по спектрам поглощения в УФ области. Возможность применения данного подхода для анализа витаминов проиллюстрирована на анализе модельных двух- и трех-компонентных систем витаминов В6-В9-В12 и С-РР-В6. Погрешность количественного анализа не превышает 7% отн., а погрешность определения максимумов полос поглощения компонентов – 0,2 нм. Алгоритм также применен для анализа комплексного ветеринарного препарата «Нитамин», выпускаемого научно-производственным предприятием «Нитафарм». Препарат содержат смесь витаминов А, D, Е и С, в сложной матрице (всего 12 веществ), что затрудняет исследование другими методами. Выделены спектры индивидуальных витаминов и найдены их концентрации в исходном препарате с погрешностью, не превышающей 10% отн. Преимущество метода заключается в его экспрессности, так как проведение декомпозиции занимает не более 5 минут.

Результаты исследования позволяют заключить, что методы декомпозиции могут быть для качественного анализа веществ и определения их концентраций в сложных биологических объектах с достаточной точностью.

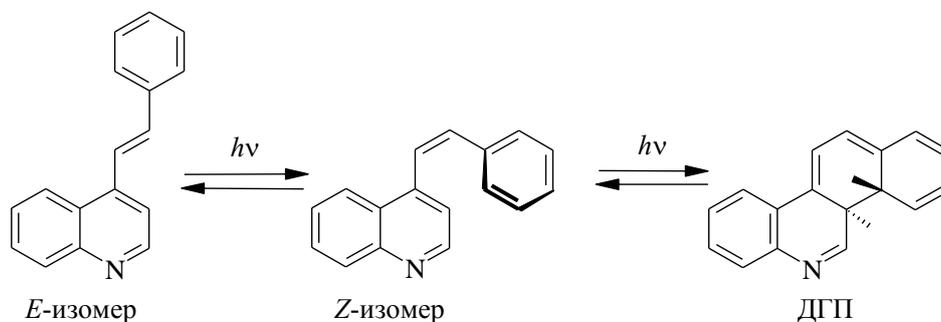
МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗОМЕРИЗАЦИИ И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ЦИКЛИЗАЦИИ СТИРИЛХИНОЛИНОВ

И. В. Ошкин*, М.Ф. Будыка**

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

** ИПХФ РАН, Отдел Нанопотоники, Черноголовка

Стирилхинолины (СХ) под действием света способны вступать в три типа фотохимических реакций: транс-цис фотоизомеризацию, внутримолекулярную фотоциклизацию с образованием дигидроциклопродуктов (ДГП) и межмолекулярное 2+2 фотоциклоприсоединение. Первые две реакции показаны на схеме на примере 4СХ.



Полуэмпирическими (RM1, PM3 и PM6) и DFT (B3LYP/6-31G*) методами исследованы изомерные 2СХ и 4СХ и их гомоароматические аналоги в нейтральной и протонированной формах. Рассчитаны относительные стабильности и структуры (E)- и (Z)-изомеров, S-конформеров, а также соответствующих дигидропродуктов в основном и низшем синглетно возбужденном состояниях. Изучена поверхность потенциальной энергии реакции циклизации 4СХ. Проведено сравнение и анализ данных, полученных различными полуэмпирическими методами. Найдено, что, по сравнению с DFT, полуэмпирические методы занижают энергию Z-изомеров и ДГП относительно E-изомеров. Все методы показывают, что относительная стабильность ДГП из 2СХ меньше, чем ДГП из 4СХ. Следовательно, ДГП из 2СХ, в случае его образования при фотоциклизации, способен подвергаться термической дециклизации до исходного Z-изомера. Это качественно объясняет экспериментально наблюдаемую стабильность 2СХ к фотоциклизации по сравнению с 4СХ, образующего при фотоциклизации дигидробензо[і]фенантридин (см. схему).

ВАРИАЦИОННОЕ РЕШЕНИЕ АНГАРМОНИЧЕСКИХ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫХ ЗАДАЧ ДЛЯ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

А.И. Павлючко

Московский государственный строительный университет

В работе [1] был получен ангармонических колебательно-вращательный гамильтониан для многоатомных молекул при использовании колебательных координат линейных по отношению к естественным колебательным координатам и нелинейных по отношению к декартовым координатам атомов. Особенностью этого гамильтониана является то обстоятельство, что он не содержит кориолисовых взаимодействий колебательных и вращательных движений и все колебательно-вращательные взаимодействия являются центробежными.

Нами была написана программа, реализующая вариационное решение ангармонических колебательно-вращательных задач для многоатомных молекул в базисе прямого произведения колебательных и вращательных функции при использовании данного гамильтониана. Данная программа позволяет единообразно решать задачи для линейных и нелинейных молекул, относящихся к сферическим, симметричным и асимметричным волчкам, и вычислять интенсивности колебательно-вращательных переходов.

С помощью данной процедуры произведено решение колебательных задач для ряда многоатомных молекул. Расчет полностью воспроизводит все известные особенности вращательных спектров для многоатомных молекул: зависимость вращательных постоянных от колебательного состояния молекулы, центробежное искажение молекулы и l -удвоение для линейных молекул. В частности, в нашем подходе l -удвоение для линейных молекул является не результатом кориолисовых взаимодействий колебаний и вращений, а результатом неэквивалентности средних значений вращательных постоянных молекулы при изломе ее во взаимно-перпендикулярных направлениях.

1. Грибов Л.А., Павлючко А.И., Вариационные методы решения ангармонических задач в теории колебательных спектров молекул, -М.: Наука, 1998. -334 с.

Работа поддержана грантом РФФИ N 08-03-00630.

ОПИСАНИЕ УДЕРЖИВАНИЯ ПО СТРУКТУРЕ МОЛЕКУЛ И ОПТИМИЗАЦИЯ РАЗДЕЛЕНИЯ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ.

А. Г. Прудковский, А. М. Долгонос

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

Программа-симулятор газового хроматографа – моделирует кинетические свойства газа в хроматографе, а также по структурной формуле молекул оценивает их адсорбционные свойства, времена выхода хроматографических пиков, их ширину и высоту. Обсуждаются зависимость адсорбционных свойств молекул от температуры, приводятся примеры температурно-реверсивного поведения хроматографических пиков. Обсуждается процедура выбора зависимости температуры колонки от времени с целью получения заданного уровня разделения пиков за минимальное время анализа.

**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И
АКТИВАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ ВЫЧИСЛЕННЫХ МЕТОДАМИ MP2
И DFT/B3LYP ДЛЯ РЕАКЦИИ РАСПАДА ЗАКИСИ АЗОТА В ЦЕОЛИТЕ**

Ga-ZSM-5

В. Н. Солкан

ИОХ РАН, Москва

В настоящей работе представлены термодинамические и активационные параметры для реакции распада закиси азота в цеолите Ga/ZSM-5, полученные в результате моделирования указанной реакции неэмпирическим методом MP2/6-31+G(d). Для ускорения расчетов из большого канала цеолита ZSM-5 был вырезан кластер 3T, содержащий 3 тетраэдрических атомов кремния и один из них был замещен на атом алюминия с целью стабилизации каталитических центров Ga(+), GaO(+), GaO₂(+). В результате проведенных расчетов установлено, что последовательное разложение трех молекул закиси азота с выделением трех молекул азота и образованием циклического озонида GaO₃(+) протекает экзотермично вследствие стабилизации аддукта кластером 3T. Рассчитанные энергии активации распада закиси азота при температуре 298 К на кластерах 3T-Ga, 3T-GaO, 3T-GaO₂ равны 15.7, 26.5 и 43.7 ккал/моль, соответственно. Обнаружено, что учет электронной корреляции по теории возмущений MP4 с использованием оптимизированных геометрических параметров в рамках метода MP2 приводит к значительному уменьшению активационных барьеров до 13.9, 13.0 и 34.4 ккал/моль, соответственно. Отмечено, что метод MP4//MP2/6-31+G(d) существенно понижает активационные барьеры первых двух реакций по сравнению с расчетами методом функционала плотности DFT/B3LYP/6-31+G(d). В случае третьей реакции, наоборот, расчет методом MP4//MP2 приводит к более высокому активационному барьеру по сравнению с методом DFT/B3LYP (34.4 и 22.2 ккал/моль, соответственно). Проведено сравнение геометрических параметров предреакционных комплексов и переходных состояний исследованных реакций, вычисленных методами MP2 и DFT/B3LYP/6-31+G(d). Обсуждена корректность использования геометрических параметров, рассчитанных методом DFT/B3LYP для уточнения энергии неэмпирическим методом MP4//MP2.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРВИЧНОГО ПРОЦЕССА ЗРИТЕЛЬНОЙ РЕЦЕПЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМБИНИРОВАННОГО ПОДХОДА КВАНТОВОЙ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ МЕХАНИКИ.

М. Г. Хренова, А. В. Боченкова, А. В. Немухин.

МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Ленинские горы, 1/3.

Родопсин – зрительный пигмент, находящийся в палочках сетчатки глаза человека и животных. Он состоит из водонерастворимого мембранного белка опсина, состоящего из 7 α -спиралей и хромофорной группы (11-*цис* ретиналь). Ретиналь образует протонированное основание Шиффа с боковой цепью аминокислотного остатка лизина (Lys296), находящегося в 7-й α -спирали. Единственной фотохимической реакцией зрения является *цис-транс* изомеризация 11-*цис* ретиналя. Эта реакция происходит уникально быстро – менее чем за 0,2 пикосекунды с квантовым выходом 0,67. Первичным продуктом реакции изомеризации является батородопсин – короткоживущий интермедиат, зафиксировать который можно только при температуре порядка 70 К. Однако наряду с процессом фотоизомеризации может проходить побочный процесс, снижающий чувствительность зрительной рецепции. Этот процесс происходит без воздействия света на поверхности основного электронного состояния, однако также приводит к передаче зрительного сигнала в мозг.

В рамках данной работы были проведены теоретические исследования первичного процесса зрительной рецепции с использованием комбинированного метода квантовой и молекулярной механики (КМ/ММ). Методы КМ/ММ являются одними из немногих теоретических подходов, позволяющих исследовать системы, достигающие нескольких тысяч атомов, с высокой степенью точности. Основная идея метода состоит в выделении из исследуемой системы активного центра, для описания которого используются квантово-механические модели, тогда как для описания белкового окружения достаточно подходов молекулярной механики. Для расчета энергии вертикальных S_0 - S_1 переходов применялся расширенный метод многоконфигурационной квазивыврожденной теории возмущений второго порядка (*aug*-MCQDPT2).

В данной работе подробно обсуждается строение и спектры родопсина и батородопсина, а также особенности структуры переходного состояния реакции изомеризации, проходящей на поверхности основного электронного состояния.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 08-03-91104-АФГИР).

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ
ДЛИНАМИ СВЯЗЕЙ В ГЕТЕРОМОСТИКАХ (НА ПРИМЕРЕ
ФРАГМЕНТА N-H...O)**

Г. В. Юхневич

*Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической
химии им. Н. С. Курнакова РАН*

Впервые предложено аналитическое выражение, описывающее соотношение длин связей водородного гетеромостика X-H...Y:

$$e^{-((r^{XH} - r_0^{XH})/b^{XHX})^{5/3}} + e^{-((r^{YH} - r_0^{YH})/b^{YHY})^{5/3}} = 1.$$

В его основу положено представление о доминирующей роли кратностей связей такого мостика, сумма которых всегда равна 1. Кратность каждой из этих связей экспоненциально зависит от увеличения ее длины при переходе от свободной молекулы (r_0^{XH}) к комплексу (r^{XH}). При этом нормирующие коэффициенты должны иметь следующие значения: $b^{XHX} = (r_{sym}^{XH} - r_0^{XH})/(\ln 2)^{3/5}$, $b^{YHY} = (r_{sym}^{YH} - r_0^{YH})/(\ln 2)^{3/5}$. Степень 5/3 была найдена ранее (см. [1]) на основании анализа нейтронографических данных для более чем 450 мостиков O-H...O и проверена при теоретическом описании экспериментальной зависимости между длинами связей в мостиках N-H...N.

Предложенное аналитическое выражение позволило с высокой точностью передать соотношение длин связей в гетеромостике N-H...O.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 07-03-00329 и № 08-03-00361).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юхневич Г.В. // Кристаллография. – 2009. № 2 (в печати).

СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА Fe_xO_y С ГЛЮКОЗОЙ И ДИГЛЮКОЗОЙ

Аббасова Г.Д., Алиева И.Н., Годжаев Н.М., Рамазанов М., Набиев Н.С.

Chair of Optics and Molecular Physics, Baku State University, Baku, Azerbaijan

The prospects of modern diagnostic and clinical medicine are based on the use of nanoparticles that seek out tumors and bind to their blood vessels, and then attract more nanoparticles to the tumor target. Nanoparticles from superparamagnetic amino dextran-coated iron oxide (SPIO) are widely used in the clinic to enhance MRI imaging. In this report the spatial and electronic structure of the glucose and di-glucose, the dextran monomer units and their complexes with iron oxide Fe_3O_4 was investigated by molecular mechanics and quantum chemistry methods. Calculation models were constructed on the base of atoms coordinates in accordance with results of molecular mechanics calculations by the MM^+ method. The main electronic parameters such as electron and nuclear energy, electron density distribution, electron and nuclear forces, total dipole moments and dipole moments of individual bonds in dependence of low-energy conformational state were analyzed according to result of PM3 semiempirical calculation method. The calculation results will be used for describing the attachment of

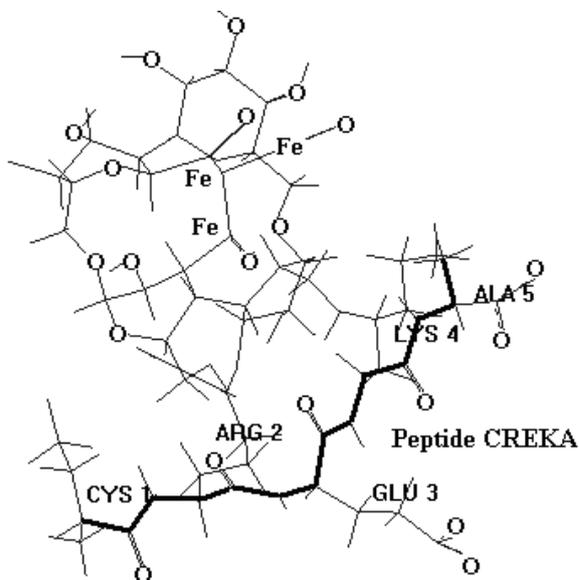


Fig. Structure of Fe_3O_4 iron oxide complex with di-glucose and pentapeptide CREKA

tumor seeking peptide molecule CREKA to the dextran-coated iron oxide nanoparticles. In particular, SPIO's labeled with a set of different peptides with individual targeting might be of interest in the future. Calculation results give the following values of the geometrical parameters of the di-glucose complex with iron oxide Fe_3O_4 and CREKA molecule: (1) $Fe=O$ and $Fe-O$ bond lengths are 1.73\AA and 1.89\AA (instead of 1.48\AA and 1.77\AA for the free iron oxide Fe_3O_4); (2) $Fe-C$ bond length is 1.99\AA ; (3) $Fe-O-Fe$ valence angle is 109.2° ; (4) $O=Fe-O$ angle is 118.1° .

tumor seeking peptide molecule CREKA to the dextran-coated iron oxide nanoparticles. In particular, SPIO's labeled with a set of different peptides with individual targeting might be of interest in the future. Calculation results give the following values of the geometrical parameters of the di-glucose complex with iron oxide Fe_3O_4 and CREKA molecule: (1) $Fe=O$ and $Fe-O$ bond lengths are 1.73\AA and 1.89\AA (instead of 1.48\AA and 1.77\AA for the free iron oxide Fe_3O_4); (2) $Fe-C$ bond length is 1.99\AA ; (3) $Fe-O-Fe$ valence angle is 109.2° ; (4) $O=Fe-O$ angle is 118.1° .

КОНФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТАХИКИНИНОВОГО НЕЙРОПЕПТИДА КАССИНИНА И ЕГО МОНОЗАМЕЩЕННЫХ АНАЛОГОВ

Г. А. Агаева

Институт физических проблем, Бакинский Государственный Университет

Кассинин впервые был обнаружен в центральной нервной системе амфибии *Kassina senegalensis*. Молекула кассинина состоит из 12 аминокислотных остатков H-Asp¹-Val²-Pro³-Lys⁴-Ser⁵-Asp⁶-Gln⁷-Phe⁸-Phe⁹-Gly¹⁰-Leu¹¹Met¹²NH₂. По своей первичной структуре и ряду функциональных свойств кассинин относят к тахикининовым нейропептидам. Нейропептиды этой группы, характеризуются одинаковой С-концевой последовательностью Phe-Xaa-Gly-Leu-Met NH₂, и проявляют похожие фармакологические свойства. Кассинин особенно эффективен в проявлении таких свойств как понижение артериального давления, стимулирование сокращения гладкой мускулатуры и стимулирование рефлекса мочеиспускания. Определение конформационного поведения нейропептидов как потенциальных лекарственных препаратов является необходимым этапом для молекулярного моделирования и создания новых более эффективных их аналогов. В настоящей работе методами молекулярной механики и молекулярной динамики был проведен поиск энергетически предпочтительных конформационных состояний нативной молекулы кассинина и его 12 монозамещенных L-аланином аналогов. Результаты исследования показали, что начальный пентапептидный фрагмент молекулы является конформационно подвижным, а последующий пептидный участок предпочтительно формирует альфа-спиральную структуру, что может быть важным для биологической активности. Исследование конформационных возможностей 12 аналогов кассинина с монозамещениями на L-аланин позволили определить ключевые остатки кассинина, замещение которых изменяют отдельные энергетические и геометрические параметры предпочтительных конформаций кассинина. Полученные пространственные структуры молекулы кассинина и его аналогов могут служить как исходные для моделирования и синтеза новых избирательно действующих аналогов молекулы кассинина..

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМОВ ТЕРМИЧЕСКОГО ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

В.М. Андрианов, М.В. Королевич

Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Ценные свойства простых эфиров целлюлозы (ПЭЦ) определяются особенностями их строения, в частности, числом и местом локализации эфирных групп в пределах пиранозного кольца, их поворотной изомерией. Обратимые изменения колебательных спектров полимеров при изменении температуры нельзя объяснить какими-либо химическими превращениями в их структуре и, следовательно, должны быть объяснены, исходя из поворотной-изомерной модели структуры макромолекул. Можно предположить, что изменения, наблюдаемые в ИК спектрах ПЭЦ при повышении температуры их водных растворов, могут быть связаны с конформационными переходами боковых эфирных групп. **Цель данной работы** состоит в определении структуры боковых заместителей димерного фрагмента макромолекулы ПЭЦ – 2,6-гидроксиэтилцеллюлозы (2,6-ГЭЦ) в водном растворе при разных температурах, расчете частот и РПЭ нормальных колебаний, абсолютных интенсивностей ИК полос поглощения и моделировании спектральной кривой оптической плотности наиболее стабильных конформеров эфирных групп этого фрагмента. Для решения этих задач нами использовался классический анализ нормальных колебаний методом молекулярной механики в сочетании с квантово-химической оценкой абсолютных интенсивностей, соответствующих интегральным интенсивностям ИК полос поглощения. Сравнение теоретических спектральных кривых полученных конформеров димерного фрагмента 2,6-ГЭЦ с экспериментальными данными показало, что они адекватно отражают ход экспериментальных кривых при разных температурах. Следовательно, изменения, наблюдаемые в ИК спектрах ПЭЦ при повышении температуры их водных растворов (перераспределение интенсивностей полос поглощения в области $1200 - 900 \text{ см}^{-1}$) могут быть связаны с конформационными переходами боковых эфирных групп. Проведенное исследование направлено на выяснение основных физико-химических факторов, контролирующих процессы термического гелеобразования в водных растворах ПЭЦ.

**QSAR АНАЛИЗ СТЕПЕНИ ПРОНИКНОВЕНИЯ И РАСТВОРИМОСТИ
СОЕДИНЕНИЙ В РАМКАХ БИОФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ
КЛАССИФИКАЦИОННОЙ СИСТЕМЫ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ**
**А.Г.Артеменко, М.А.Кулинский, П.Г.Полищук, Е.Н.Муратов, В.Е.Кузьмин,
А.И.Хромов, И.Ю.Борисюк, Н.Я.Головенко**

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

Для подтверждения эквивалентности лекарственных средств в твердых дозированных формах системного действия для орального применения могут быть проведены исследования *in vitro*. Принятие решения относительно регистрации генеричного лекарственного средства без проведения исследований биоэквивалентности *in vivo* на основании исследований *in vitro* в соответствии с мировой практикой имеет название прохождения по процедуре «биовейвер».

Процедура биовейвер базируется на биофармацевтической классификационной системе, которая позволяет разделить все действующие вещества на четыре класса в соответствии с их растворимостью в водных растворах и степенью проникновения.

В данной работе для построения моделей, способных классифицировать соединения в рамках биоклассификационной системы лекарственных средств была использована иерархическая технология решения задач QSAR на основе симплексного представления молекулярной структуры. Для решения данной задачи методами классификационных деревьев и проекций на латентные структуры построены модели, способные предсказывать свойства соединений, лежащие в основе биоклассификационной системы (степень проникновения и растворимость). В моделях, построенных на основе метода деревьев классификации, наиболее важными факторами для биоклассификации являются количество ароматических, алифатических и аминных групп. В результате интерпретации моделей, полученных методом проекций на латентные структуры выделены молекулярные фрагменты, способствующие и препятствующие проникновению и растворимости лекарств. Так, например, препятствует проникновению трет-бутильная группировка при аминогруппе, а растворимости – наличие длинных алкильных цепочек.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД К МОДЕЛИРОВАНИЮ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КОНФОРМАЦИЙ ГЕМОРФИНОВ

А.Г.Ахвердиева, А.М.Набиев, Н.М. Годжаев

Институт физических проблем Бакинского Государственного Университета

Опиоидные пептиды геморфины распространены в организме в периферийной и центральной нервной системе. Благодаря ингибиторным свойствам эти пептиды участвуют в регулировании деятельности ряда биологически активных молекул и тем самым проявляют широкий спектр физиологического действия. Так, благодаря способности ингибировать различные энкефалин-деградирующие ферменты они участвуют в регулировании боли. Геморфины проявляют сердечно-мышечную, противораковую, иммунорегуляторную, противовоспалительную активность, ингибируют также связывание ангиотензина с AT₄ рецептором, каталитическую активность инсулинрегулирующей аминопептидазы N и дипептидазы IV.

В представленной работе на основе результатов расчета пептидов различной длины, принадлежащих данному семейству, и сопоставления с данными их биологической активности смоделированы биологически активные конформации геморфинов. В рамках механической модели установлены энергетические и геометрические параметры низкоэнергетических состояний геморфинов, включающих от 4 до 10 аминокислотных остатков, электронная структура которых была уточнена на последующем этапе на основе квантовохимических расчетов методом AM1. Были изучены такие характеристики электронной структуры, как парциальные заряды на атомах, распределение электронной плотности, электрический дипольный момент и др. Установлено, что по сравнению с N- и C-концевыми участками молекул центральный тетрапептидный участок Tyr-Pro-Trp-Thr, последовательность которого соответствует геморфину-4, является конформационно жестким. Оптимальные по энергии конформации исследованных молекул характеризуются наличием поворота пептидной цепи на данном сегменте. Полученные данные позволяют рассматривать указанный тетрапептид как активный центр, обеспечивающий специфичность функционирования геморфинов.

МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КАРДИОАКТИВНЫХ ПЕПТИДОВ

Н.А.Ахмедов, Л.Н.Ахмедова, Ш.Н.Гаджиева, Р.М.Аббаслы, Л.И.Исмаилова

Бакинский Государственный Университет, Институт Физических Проблем,

AZ-1148, Баку, ул. Ак. З.Халилова23, Азербайджан

Кардиоактивные пептиды являются главными компонентами двигательных преобразующих систем, в которых химическая энергия трансформируется в механическую работу мышечных сокращений сердца животных, птиц, моллюсков. Выбор объектов исследования был продиктован их актуальностью, так как сердечно-сосудистые заболевания по своей распространенности занимают важное место среди наиболее часто встречающихся заболеваний в мире.

С помощью метода теоретического конформационного анализа были исследованы пространственные структуры кардиоактивных пептидов: Ser-Pro-Lys-Gln-Asp-Phe-Met-Arg-Phe-NH₂, Lys-Asn-Glu-Phe-Ile-Arg-Phe-NH₂, Pro-Thr-Phe-Ile-Arg-Phe-NH₂, Lys-Ser-Ala-Phe-Val-Arg-Phe-NH₂, Lys-Pro-Ser-Phe-Val-Arg-Phe-NH₂, Ala-Gln-Thr-Phe-Val-Arg-Phe-NH₂, Gly-Gln-Thr-Phe-Val-Arg-Phe-NH₂, Asp-Pro-Lys-Gln-Asp-Phe-Met-Arg-Phe-NH₂ и Ser-Pro-Lys-Gln-Asp-Phe-Met-Arg-Phe-NH₂. Для каждой из пептидных молекул был определен полный набор низкоэнергетических конформаций, найдены энергетические (вклады внутри- и межостаточных взаимодействий, энергии невалентных, электростатических, торсионных взаимодействий) и геометрические параметры (значения двугранных углов основной цепи и боковых цепей аминокислот, входящих в эти молекулы).

Использование полученных низкоэнергетических конформаций кардиоактивных пептидных молекул для точечных замен отдельных аминокислот на строго определенные аминокислоты позволило априорно предсказать актуальные по своим функциональным свойствам аналоги этих природных пептидов. Точечные аминокислотные замены позволили эффективно и целенаправленно влиять на пространственную структуру природной молекулы.

Была исследована конформационная подвижность боковых цепей аминокислот, входящих в пептидные молекулы и их аналоги, и определена способность каждого аминокислотного остатка к взаимодействиям с молекулами рецепторов.

ИК СПЕКТРЫ И СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ БЕГЕНОВОЙ КИСЛОТЫ

Л.М Бабков¹, Т. В. Безродная², И.И. Гнатюк ², Е.А. Моисейкина¹,
Г.А. Пучковская ², К.Е. Успенский¹

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

²-Институт физики НАН Украины, Киев,

В интервале температур 11-330 К измерены спектры ИК поглощения бегеновой кислоты, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$ (kC_{22}). Различия спектров, измеренных при разных температурах предположительно объяснены конформационной подвижностью молекул в образце. Для подтверждения выдвинутого предположения проведено моделирование структуры и колебательных спектров конформеров димеров молекулы kC_{22} , образованных водородной связью, различающихся ориентацией алкильного радикала (AP) относительно карбоксильной группы и фрагмента, содержащего карбоксильную группу и ближайшую к ней группу CH_2 относительно оставшейся части AP. В моделировании использован метод теории функционала плотности (B3LYP/6-31G) [1]. Минимизированы энергии, оптимизированы структуры, вычислены электрооптические параметры. В гармоническом приближении построены силовые поля и рассчитаны частоты и интенсивности нормальных колебаний в спектрах ИК поглощения конформеров димеров kC_{22} .

На основании сравнения и анализа рассчитанных и измеренных ИК спектров в kC_{22} дана их интерпретация, по формуле Иогансена [2] оценена энергия водородной связи, сделан вывод о конформационной подвижности молекул в образце и неоднородности конформационного состава.

1. James V. Foresman, A Eelen Frisch. Exploring Chemistry with electronic structure methods. Second Edition, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1996, 302p.
2. А.В. Иогансен. ИК спектроскопия и определение энергии водородной связи. В кн. Водородная связь. М. «Наука», 1981, 112-155.

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ИК СПЕКТРОВ

4 – n – БУТИЛ – 4' - ЦИАНОБИФЕНИЛА

Л.М. Бабков¹, И.И. Гнатюк², Г.А. Пучковская², С.В. Трухачев¹

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

²-Институт физики НАН Украины, Киев

Спектры ИК поглощения твердокристаллической и жидкой фаз 4- n - бутил - 4' – цианобифенила (4ЦБ), измеренные в области 400–4000 см⁻¹, при нагревании образца в интервале 28–70°С изменяются. В соответствие с рабочей гипотезой эти изменения есть следствие конформационных переходов. В рамках теории колебательных спектров многоатомных молекул с использованием комплекса программ LEV–100, реализующий метод фрагментов [1], проведено моделирование ИК спектров конформеров 4ЦБ, на основе которого дано отнесение полос измеренных спектров. Выявлены полосы, чувствительные к конформационным изменениям молекулы. Установлено, что в интервале температур 28-70°С конформационный состав 4ЦБ не однородный; при нагревании от 28 до 50°С в кристаллическом и от 46,5 до 50°С в жидком состояниях он практически не изменяется, при этом конформационная мобильность для жидкого 4ЦБ ограничена, как и для кристалла; в жидкости при температурах 55-70°С возможны два конформера, различающиеся ориентацией фенильных колец и торсионными углами в алкильном радикале; при нагревании от 50 до 55°С жидкого образца конформационная подвижность определяется поворотом пропильного фрагмента на 5-10° относительно нулевого (транс) положения; в кристаллическом образце присутствуют конформеры, различающиеся ориентацией этильной группы, определяемой торсионным углом φ₄ с вероятными значениями 0° и -41°.

1. Грибов Л.А., Дементьев В.А *Моделирование колебательных спектров сложных соединений на ЭВМ*. М.: Наука, **1989**, 160 с.

**ИНТЕРПРЕТАЦИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ
2-, 4-БРОМБЕНЗОФЕНОНОВ НА ОСНОВЕ ПОСТРОЕНИЯ ИХ
СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ С УЧЕТОМ
МЕХАНИЧЕСКОГО АНГАРМОНИЗМА**

Л.М. Бабков¹, Н.А. Давыдова², К.Е. Успенский¹

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

²-Институт физики НАН Украины, Киев,

Методом функционала плотности (B3LYP) в базисе 6-31+G(d) с использованием комплекса программ Gaussian'03 [1] построены структурно-динамические модели молекул 2-, 4-бромбензофенонов: минимизированы энергии, оптимизированы структуры, вычислены дипольные моменты и поляризуемости, в ангармоническом приближении с точностью до квартичных членов в разложении поверхности потенциальной функции по нормальным координатам вычислены силовые постоянные, рассчитаны частоты нормальных колебаний в гармоническом и ангармоническом приближениях с точностью до второго порядка теории возмущений и распределение интенсивности в колебательных спектрах молекул. Рассчитаны частоты первых обертонов и составные частоты.

Сравнение рассчитанных с учетом ангармонизма и измеренных при комнатной температуре колебательных спектров обнаруживает хорошее согласие в распределении интенсивности по нормальным колебаниям, значительное улучшение согласия теоретических и экспериментальных частот, из чего следует, что в некоторых случаях при моделировании спектров свободных молекул можно избежать процедуры масштабирования силовых постоянных или частот нормальных колебаний, предпочтя ей учет механического ангармонизма.

На основании результатов моделирования дана полная интерпретация измеренных спектров колебательных спектров ИК поглощения и комбинационного рассеяния 2-, 4-бромбензофенонов.

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

**КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ 2-БИФЕНИЛМЕТАНОЛА И ИХ
ИНТЕРПРЕТАЦИЯ НА ОСНОВЕ ПОСТРОЕНИЕ СТРУКТУРНО-
ДИНАМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ МОЛЕКУЛЫ С УЧЕТОМ
МЕХАНИЧЕСКОГО АНГАРМОНИЗМА**

Л.М. Бабков¹, Н.А. Давыдова², К.Е. Успенский¹

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

²-Институт физики НАН Украины, Киев

При комнатной температуре измерены спектры инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния твердокристаллического образца 2-бифенилметанола (2БФМ).

Методом теории функционала плотности (B3LYP/6-31G*) минимизирована энергия, оптимизирована структура, вычислены электрооптические параметры свободной молекулы 2БФМ. Силовые постоянные рассчитаны в гармоническом и ангармоническом приближениях с точностью до квартичных членов в разложении поверхности потенциальной функции по нормальным координатам. Частоты нормальных колебаний вычислены во втором порядке теории стационарных возмущений. Рассчитано распределение интенсивности по нормальным колебаниям в гармоническом приближении. Рассчитаны частоты первых обертонов и составные. Теоретически предсказаны резонансы Ферми и Дарлинга –Деннисона.

Сравнение измеренных и рассчитанных в ангармоническом приближении спектров обнаруживает улучшение согласия частот в области от 400 до 3700 см⁻¹ по сравнению со спектрами, рассчитанными в гармоническом приближении. Частота валентного колебания связи О-Н, на которое сильное влияние оказывает образование водородной связи в образце, стала исключением. В низкочастотной области (ниже 300 см⁻¹) согласие хуже, вне зависимости от учета механического ангармонизма.

На основании результатов моделирования дана полная интерпретация измеренных спектров инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния твердокристаллического образца 2БФМ.

**ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ИК СПЕКТРА МЕТИЛ- β -D-ГЛЮКОПИРАНОЗИДА
НА ОСНОВЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОСТРОЕНИЯ
ЕГО СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ**

Л.М Бабков¹, М.В Королевич², Е. Моисейкина¹

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

^bИнститут физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск

Методом функционала плотности (B3LYP) в базисе 6-31+G(d) с использованием комплекса программ Gaussian'03 [1] построена структурно-динамическая модель свободной молекулы метил- β -D-глюкопиранозида: рассчитаны энергия, структура, дипольные моменты, поляризуемости, силовые постоянные и частоты нормальных колебаний в гармоническом приближении и распределение интенсивности в ИК спектре молекулы, интерпретирован спектр.

Проведен сравнительный анализ рассчитанного ИК спектра этой молекулы с результатами расчета ее ИК спектра из работы [2], на основании которых в этой работе был интерпретирован спектр метил- β -D-глюкопиранозида, измеренный в области 400–3700 см⁻¹. Установлено, что в рамках предложенной модели улучшилось распределение интенсивности по нормальным колебаниям. Частоты, рассчитанные в гармоническом приближении, отличаются от экспериментальных на 4-5%. В пределах указанной погрешности абсолютная ошибка для частот валентных колебаний связей С–Н и О–Н (область 2850-3750 см⁻¹) составила 150–200 см⁻¹. Расхождение в этой области устранено масштабированием частот. Для частот колебаний среднего диапазона (400-1600 см⁻¹) ошибка на порядок меньше, что делает сопоставимыми результаты с аналогичными, получаемыми в рамках метода валентно-силового поля теории колебательных спектров молекул [3].

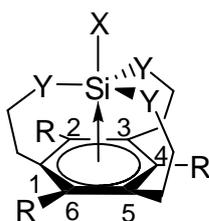
1. Frisch J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al., Gaussian03, Revision B.03; Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
2. М.В. Королевич, М.Р. Жбанкова. Журнал прикл. спектроск. **73** (2006) 721–727.
3. М. А. Волькенштейн, Л. А. Грибов, М. А. Еляшевич, Б. И. Степанов. Колебания молекул. М.: Наука, 1972. 700 с.

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН ГИПЕРВАЛЕНТНЫХ СИЛАЦИКЛОФАНОВ

Е. Ф. Белоголова, Е. П. Доронина, В. Ф. Сидоркин

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

Проведено MP2 и B3LYP конструирование ряда силациклофанов **1** и **2**.



Y = O (**1**), CH₂ (**2**)
R = H, Li
X = H, NH₂, Cl, F, OTf

Рассчитанные расстояния от атома кремния до средней точки (2.845–3.291 Å) бензольного кольца, $d_{\text{Si-Ar}}$, и до атомов углерода, входящих в состав аренового фрагмента, (3.153–3.561 Å) в

соединениях **1**, **2** существенно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов Si и C (3.80 Å). В силациклофанах **1**, **2** увеличение σ -акцепторных свойств аксиального заместителя X у Si (при заданных R и Y) сопровождается укорочением $d_{\text{Si-Ar}}$, уменьшением значения смещения атома кремния из экваториальной плоскости Y₃ и увеличением степени пентакоординации Si в следующей последовательности: (X = H) > (X = Cl) ≥ (X = F) > (X = OTf). При любых X и Y замещение атома водорода во 2, 4, 6 положении базального кольца **1**, **2** на литий – сильный σ -донор, приводит к уменьшению значения $d_{\text{Si-Ar}}$ и к удлинению аксиального контакта Si–X. Отмеченные закономерности изменения геометрических параметров кремниевого полиэдра XSiY₃Ar в рядах **1**, **2** при варьировании природы X и Y являются типичными для органических производных пентакоординированного кремния, имеющих каркасное строение. Они свидетельствуют о наличии в **1**, **2** многоцентрового координационного взаимодействия Si←Ar. Обсуждаются проблемы его идентификации на электронном и орбитальном уровне и проявления в магнитных свойствах (химические сдвиги ²⁹Si).

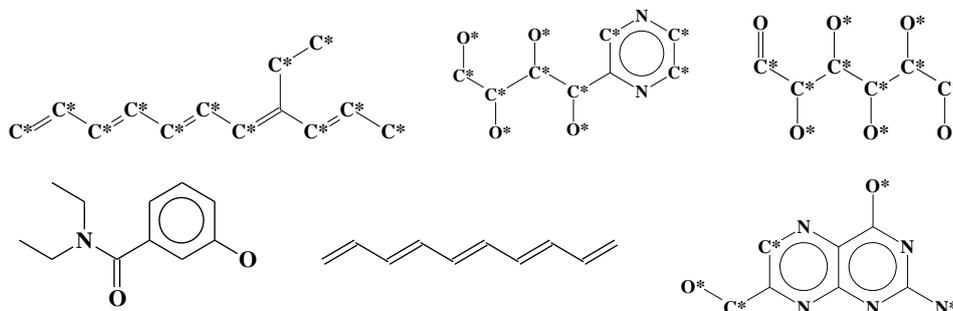
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 07-03-00888.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФРАГМЕНТНОГО СОСТАВА ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ СИБИРСКИХ ТОРФОВ В СИСТЕМЕ ИК-ЭКСПЕРТ

Т. Ф. Богданова, В. Д. Тихова, В. Н. Пиоттух-Пелецкий, В. П. Фадеева

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

Интерес к строению гуминовых кислот – одного из источников биологически активных соединений – обусловлен их расширяющимся применением в медицине и сельском хозяйстве. Гуминовые кислоты представляют собой смесь нерегулярных полимеров, выделяемых из торфов и каменного угля. Для данного объекта оказываются малоинформативными классические методы разделения и анализа. Для установления особенностей строения гуминовых кислот, входящих в состав некоторых сибирских торфов различного происхождения, использовался метод ИК спектроскопии. Установление строения проводилось с помощью системы «ИК ЭКСПЕРТ» [1], разработанной в Научно-техническом центре химической информатики. База данных по ИК спектрам, используемая системой «ИК ЭКСПЕРТ», содержит около 32 тыс. спектров и структур органических соединений, а также их полные фрагментные составы. При поиске в БД отбираются ближайшие спектральные аналоги ИК спектров гуминовых кислот и анализируются фрагментные составы структур поискового ответа. В результате удаётся выявить крупные структурные фрагменты, с большой вероятностью присутствующие в основных компонентах предъявленных образцов и не определяемые традиционными методами анализа спектров. Примеры выявленных обобщённых фрагментов приводятся на рисунке. Их строение типично для известных классов природных соединений, присутствующих в растениях, из которых мог образоваться торф.



1. В.Н. Пиоттух-Пелецкий, К.С. Чмутина, М.В. Королевич. ЖСХ (2003) 44, с. 835

МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В. Ю. Бузько^{1,2}, И. В. Сухно^{1,2}, Д. В. Колечко¹, Ф. А. Колоколов¹, В. А. Сушко²

¹*Кубанский государственный университет, Краснодар*

²*Региональный межотраслевой центр «Югтехинформ», Краснодар*

Люминесценция комплексных соединений лантаноидов с органическими лигандами преимущественно протекает путем переноса энергии через триплетное состояние лиганда, поэтому величина энергии триплетного состояния лиганда напрямую определяет практическую вероятность перехода электронов на излучающий уровень лантаноида. Важной задачей является априорное предсказание таких фотофизических характеристик люминесцирующих лантаноидных металлокомплексов, как квантовый выход и энергия триплетного уровня.

Изучена люминесценция комплексов Eu(III) и Tb(III) с [2-(аминокарбонил)-фенокси]уксусной (HL1) и [4-(аминокарбонил)-фенокси]уксусной (HL2) кислотами и определена их квантовая эффективность. Из спектров фосфоресценции комплексов этих лигандов с Gd(III) получены энергии триплетного состояния лиганда: 20800 см⁻¹ для Gd(HL1)₃ и 20900 см⁻¹ для Gd(HL2)₃.

Структуры изучаемых лигандных форм в основном и триплетном состояниях были оптимизированы методом сопряжённых градиентов Полака-Рибера без каких либо ограничений по симметрии методами INDO и PM3 (UHF, HyperChem 7.5 Pro). Энергии триплетного состояния изученных структур были рассчитаны в приближении INDO/S-CIS. Использование подхода (INDO/S-CIS)//INDO показало плохое соответствие рассчитанных величин энергии триплетного состояния E_T лиганда (21725 и 18065 см⁻¹) с экспериментом для HL1 и HL2. Рассчитанные величины E_T в приближении (INDO/S-CIS)//PM3 (21195 и 22042 см⁻¹) находятся в приемлемом для практических целей согласии с экспериментом.

Результаты расчетов подтвердили экспериментально обнаруженный факт большей квантовой эффективности комплексов Tb(III) по сравнению с комплексами Eu(III) для этих лигандов.

**КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ
РЕЗОНАНСНОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ И
ДВУХФОТОННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПАР**

Т.Г.Бурова, Г.Н.Тен, А.А.Анашкин

Саратовский государственный университет

Метод квантово-механического расчета относительных интенсивностей линий в спектрах резонансного комбинационного рассеяния (РКР) и двухфотонного поглощения (ДФП) многоатомных молекул в приближении Герцберга-Теллера впервые применен для описания спектров молекулярных пар аденин-тимин (А-Т), аденин-урацил (А-У) и гуанин-цитозин (Г-Ц). Поскольку метод [1] предполагает описание спектров ДФП, однофотонных электронно-колебательных спектров поглощения и спектров РКР с единых позиций и на основе одного набора параметров, то в работе использовались колебательные параметры и данные по электронной структуре пар А-Т, А-У и Г-Ц из работы [2], а также значения матричных элементов операторов электронно-колебательного взаимодействия из работы [3]. Рассчитано распределение интенсивностей в спектрах РКР, возбуждаемых лазерным излучением с длинами волн 266 нм, 240 нм, 218 нм и 200 нм. Получено удовлетворительное соответствие с данными экспериментальных исследований. Подробно обсуждены и теоретически обоснованы основные особенности распределения интенсивностей в спектрах. Для молекулярных пар аденин-тимин и аденин-урацил превалирующими как в спектрах РКР, так и в спектрах ДФП являются линии, соответствующие возбуждению колебаний аденинового фрагмента, а для пары гуанин-цитозин – гуанинового фрагмента. При анализе распределения интенсивности в спектрах РКР отмечено сходство распределения интенсивностей в спектрах, возбуждаемых излучением с длинами волн 266 нм и 240 нм, а также спектров с $\lambda_{\text{возб}}=218$ нм и $\lambda_{\text{возб}}=200$ нм, и существенное отличие этих пар спектров между собой.

1. Бурова Т.Г. // Хим. физика. 1994. Т.13. №3. С.29-35.
2. Тен Г.Н., Бурова Т.Г., Баранов В.И. // ЖПС. 2009. Т.76, №1. С.84-92.
3. Бурова Т.Г., Тен Г.Н., Анашкин А.А.// Опт. и спектр. 2008. Т.104, №5. С.737-742.

**QSAR АНАЛИЗ АФФИНИТЕТА 1,4-БЕНЗДИАЗЕПИНОВ К
ЦЕНТРАЛЬНЫМ И ПЕРИФЕРИЧЕСКИМ БЕНЗДИАЗЕПИНОВЫМ
РЕЦЕПТОРАМ**

**Е.В.Варламова, Н.А.Ткачук, Е.Н.Муратов, А.В.Ляховский, О.А.Тиньков,
А.Г.Артеменко, В.И.Павловский, В.Е.Кузьмин**

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

В основе механизма фармакологического действия бензодиазепинов, лежит их способность связываться с бензодиазепиновыми рецепторами: центральными (ЦБДР) и периферическими (ПБДР). ЦБДР являются частью гликопротеинового гетеропентамерного ГАМКА-рецепторного комплекса, принадлежащего к семейству лиганд-открываемых ионных каналов. Агонисты БДР обладают выраженным анксиолитическим, противостраховым, противосудорожным, снотворным, миорелаксантным, анорексигенным и другими видами действия. Отличающиеся по структурно-функциональной организации от центральных, ПБДР опосредуют некоторые фармакологические ответы, характерные для ЦБДР (анксиолитический, снотворный, стресспротективный и др.).

С целью поиска высокоаффинных лигандов ПБДР и ЦБДР был проведен QSAR анализ связи структуры ряда 1,4-бензодиазепинов с их сродством к центральным и периферическим бензодиазепиновым рецепторам, а также индексом селективности. В качестве методов исследования использованы метод сравнительного анализа молекулярных полей (CoMFA), а также ряд QSAR методов, разработанных в нашем институте 1) метод симплексного представления молекулярной структуры; 2) метод решеточной модели; 3) метод циркулярных моделей молекул. Во всех случаях получены адекватные QSAR модели, на основе интерпретации которых выделены структурные факторы, способствующие и препятствующие проявлению изучаемых свойств. Для дальнейшего синтеза предложен ряд структур с высокими предсказанными значениями селективности и сродства к центральным и периферическим бензодиазепиновым рецепторам. Для четырех синтезированных соединений предсказанные значения исследуемых свойств подтверждены экспериментально.

QSAR-МОДЕЛИРОВАНИЕ СИНЕРГИЗМА КОМПОНЕНТОВ ПРИ ПРОГНОЗЕ ФАРМАКОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ СМЕСЕЙ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

П. М. Васильев, А. А. Спасов

Волгоградский государственный медицинский университет, Волгоградский научный центр РАМН и Администрации Волгоградской области

Исследованы возможности применения информационной технологии «Микрокосм» для прогноза уровня фармакологической активности смесей природных и синтетических соединений с учетом синергетических эффектов.

Обучающая выборка для прогноза гипогликемической активности включала структуры 115 препаратов и 115 неактивных соединений; для прогноза психотомиметической активности – структуры 9 препаратов и 12 неактивных соединений. Расчет в ИТ «Микрокосм» решающих правил выполняли с применением четырех методов и трех стратегий прогноза.

Выполнен прогноз уровня гипогликемической активности семи основных веществ экстракта *Gymnema sylvestris* (гимнемовые кислоты I - IV, гимнемозиды А и В, кондуритол В) и шести их смесей различного состава; прогноз уровня гипогликемической активности лекарственных препаратов розиглитазона, метформина, липоевой кислоты и двух их смесей различного состава; прогноз уровня психотомиметической активности трех нейроактивных препаратов и четырех их смесей различного состава. По результатам прогноза выявлены синергетические эффекты в различных смесях, сопровождающиеся как увеличением, так и уменьшением уровня активности. Результаты расчетов согласуются с экспериментальными данными. При формировании для прогноза QL-образа смеси в нем количественно учитываются QL-дескрипторы всех ее компонентов, что и позволяет успешно моделировать явления синергизма.

Таким образом, с помощью ИТ «Микрокосм» можно осуществлять QSAR-моделирование синергетических эффектов при прогнозе фармакологической активности смесей химических соединений и на этой основе создавать *in silico* новые высокоактивные и низкотоксичные многокомпонентные лекарственные препараты путем оптимизации их качественного и количественного состава.

МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕЙРОПЕПТИДА ШИСТОСТАТИНА-10

Л.И.Велиева, У.Т.Агаева, Н.М.Годжаев

Бакинский Государственный Университет

Последние годы изучение пространственной структуры и конформационно-динамических свойств многих нейропептидов, к числу которых можно отнести и нейропептидов, выделенных из саранчи пустыни *Shistostocerca gregaria*, становится актуальным. Эти нейропептиды уникальны тем, что они играют существенную роль в оттогенезе насекомых, т.е. ингибируют процессы синтеза и выделения ювенильных гормонов, и тем самым вызывают гибель насекомого на ранней стадии его развития.

Данная работа посвящена изучению конформационных свойств нейропептида шистостатина-10, которая имеет следующую аминокислотную последовательность: Н-Ala1-Pro2-Ala3-Glu4-His5-Arg6-Phe7-Ser8-Phe9-Gly10-Leu11-NH₂. Для изучения пространственной структуры и конформационных свойств молекулы, установление взаимосвязи между структурой и ее функциональной активностью, был использован метод теоретического конформационного анализа. А для изучения динамических свойств - метод молекулярной динамики.

По данным исследования получено, что шистостатин-10 на концевом участке имеет свернутую пространственную структуру и эта структура стабилизирована водородными связями между остатками Arg6 и Ser8, Phe7 и Gly10, а также Ala3 и Leu11. Изучение конформационной подвижности боковых цепей аминокислотных остатков в низкоэнергетических структурах молекулы показало, что боковые цепи Phe7, Phe9 и Leu11 ориентированы в среду и слабо взаимодействуют как друг с другом, так и с пептидным остовом. Так как полученные результаты подтверждают экспериментальные данные, можно с уверенностью сказать, что С-концевой участок шистостатина-10 является функционально активным фрагментом и она способна подстраиваться к различным рецепторам на поверхности нервных клеток.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ТЕРМОТРОПНЫХ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛАХ

Волкова Т.Г., Стерликова И.О., Ключев М.В

Ивановский государственный университет

В настоящее время одной из актуальных проблем является создание nanoорганизованных структур. Большие успехи и ожидания в этой сфере связаны с соединениями, обладающими жидкокристаллическими свойствами. Цель настоящей работы – моделирование межмолекулярных взаимодействий в жидких кристаллах (ЖК).

Нами рассчитана энергия взаимодействия димеров п-н-бутилокси-бензилиден-п'-толуидина (БОБТ). Они расположены друг относительно друга в различных конфигурациях, моделирующих взаимодействие молекул, находящихся в разных слоях (стэкинг St) и в одном слое (плоскостная Pl, терминальная T) ЖК. Определение энергии межмолекулярного взаимодействия и равновесных геометрических конфигураций димеров проведено методом RHF/3-21G, величина энергии уточнена единичным расчетом в базе 6-31G**.

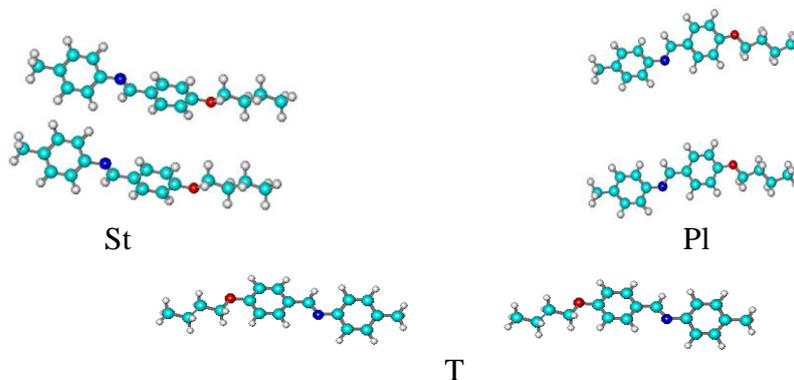


Рис. Стэкинг (St), плоскостная (Pl) и терминальная (T) конфигурации, моделирующие взаимодействие молекул БОБТ

Определена относительная вероятность образования конфигураций (St, Pl и T), при которых возможно поступательное движение одной молекулы относительно другой, находящейся в фиксированном положении.

Работа выполнена в рамках Программы «Развитие научного потенциала высшей школы», проект РНП.2.2.1.1.2820.

**«ПРОСТОЙ» МЕТОД КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЙ ОЦЕНКИ
ТЕРМОДИНАМИКИ КЛАСТЕРИЗАЦИИ ЗАМЕЩЕННЫХ
АЛКАНОВ НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ ВОДА/ПАР**

Высоцкий Ю.Б., Беляева Е.А.

Донецкий национальный технический университет

Ранее в рамках полуэмпирического метода РМЗ были рассчитаны термодинамические параметры кластеризации димеров, тримеров, тетрамеров и гексамеров спиртов, тиоспиртов, карбоновых кислот и аминов на границе раздела фаз вода/пар. На основе расчетных данных построены аддитивные схемы, позволяющие предсказывать параметры кластеризации ассоциатов любого размера, в том числе бесконечных пленок. Для уменьшения затрат машинного времени разработан «простой» метод оценки параметров кластеризации (энтальпии, энтропии, энергии Гиббса) ПАВ на границе раздела фаз вода/пар. Так как исходными звеньями крупных кластеров являются соответствующие димеры, то в основе описываемого метода лежат расчеты термодинамических характеристик димеров. При этом необходимо учитывать, что исследуемые ПАВ должны содержать одну углеводородную цепь, быть одинаково ориентированы относительно поверхности раздела и, при образовании 2D-кластеров, иметь одинаковое число Н-Н взаимодействий в обоих направлениях. Выделены конформации димеров, образующих крупные и бесконечные кластеры. Полученные соответствующие параметры регрессий для ΔG_{298}^{Cl} базового димера, что в свою очередь позволяет определить энергии Гиббса кластеризации для любых кластеров, в том числе и бесконечных. Подобная оценка приближительна, но параметры, рассчитанные с помощью «простого» метода хорошо согласуются с соответствующими экспериментальными данными. «Простой» метод был апробирован на аминах, спиртах, тиоспиртах, карбоновых кислотах и цианоалканах. Показано, что самопроизвольная кластеризация аминов начинается при длине радикала 16-17 атомов углерода в цепи (18-19 атомов согласно экспериментальным данным), для спиртов - 12-13 (10-11), для тиоспиртов – 16-17 (14-15), для карбоновых кислот - 14-15 (14-15), для цианоалканов - 18-19 (17-18).

АНОМАЛЬНЫЙ ЭФФЕКТ ТЯЖЕЛОГО АТОМА В БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНОЙ ИНТЕРКОМБИНАЦИОННОЙ КОНВЕРСИИ

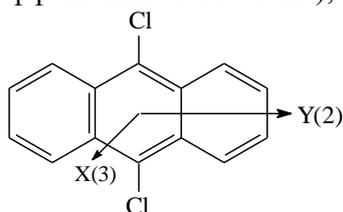
$S_1(\pi\pi^*) \rightsquigarrow T_1(\pi\pi^*)$. АНТРАЦЕН И 9,10-ДИХЛОРАНТРАЦЕН.

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

Р.Н. Нурмухаметов

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова.
105064 Москва, Воронцово поле, 10.

Введение многоэлектронного атома в молекулу экспериментально проявляется [1], в частности, в уменьшении $(\phi_{fl})_{exp}$ квантового выхода флуоресценции (эффект тяжелого атома) в результате увеличения константы скорости K_{ST} безызлучательной ST-конверсии $S_1(\pi\pi^*) \rightsquigarrow T_1(\pi\pi^*)$, часто с участием промежуточных триплетных состояний T_m . Для рассматриваемых соединений известно, что в ряду антрацен (AC) и 9,10-дихлорантрацен (DCIA) значение $(\phi_{fl})_{exp}$ возрастает: от 0.55-0.65 в AC до 0.78-1.0 в DCIA (аномальный эффект тяжелого атома), а затем в Bг-AC уменьшается (ожидаемый эффект).



Эффект тяжелого атома в ST-конверсии описывается в приближении вибронно-индуцированного спин-орбитального (VISO) взаимодействия. Однако для конкретных расчетов K_{ST} в переходах между $\pi\pi^*$ состояниями эта модель не используется, т.к. из-за грубых приближений в расчете вибронных (VIB) взаимодействий по-

лучают очень малые величины K_{ST} . Усовершенствованные в рамках модели VISO взаимодействия расчеты [2] позволяют получать теоретические значения K_{ST} и K_{ST}^s , описывающие эффект тяжелого атома, а также разную скорость заселенности всех трех триплетных подуровней T^s . Расчет K_{ST} и ϕ_{fl} для рассматриваемых молекул AC и DCIA передал аномальный эффект тяжелого атома: значения ϕ_{fl} , равные (0.54-0.57) для AC и 0.89 для DCIA, показывают в соответствии с экспериментом, что тяжелый атом приводит к возрастанию, а не к уменьшению ϕ_{fl} .

Дано объяснение причины аномального эффекта тяжелого атома. В AC, согласно расчету, ST дезактивация состояния $S_1(B_{1u})$ осуществляется по двум каналам: $\rightsquigarrow T_1(B_{1u})$ и $\rightsquigarrow T_2(B_{3g})$: $K_{ST}, c^{-1} = (K_{ST})_{12} + (K_{ST})_{11} = (0.44 \div 0.27) \cdot 10^8 + 0.6 \cdot 10^5$. Важно, что в AC, как и в DCIA, близка орбитальная структура электронных состояний S_1 и T_1 одинаковой симметрии (B_{1u}); именно поэтому $(K_{ST})_{11} \ll (K_{ST})_{12}$ в AC. В молекуле же DCIA состояние $T_2(B_{3g})$ исключается из ST конверсии из-за повышения энергии, но $(K_{ST})_{11}$ под влиянием тяжелого атома существенно увеличивается до величины $0.13 \cdot 10^8, c^{-1}$. Однако, такая величина не достигает значения $(K_{ST})_{12}$, рассчитанного для AC, что и приводит к аномальному эффекту тяжелого атома.

[1] Соловьев К.Н., Борисевич Е.А. //УФН. 2005. Т.175. С. 247.

[2] Гаспилович Е.А., Королькова Н.В., Серов С.А., Клименко В.Г., Нурмухаметов Р.Н. // Оптика и спектроскопия. 2008. Т. 105. С. 229.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 07-02-00088)

ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ И ПИРАМИДАЛЬНАЯ ИНВЕРСИЯ ВО ФРАГМЕНТЕ -S-NH₂ МОЛЕКУЛЫ БЕНЗОЛСУЛЬФОНАМИДА

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

Ивановский государственный университет

Электроннографические и квантовохимические исследования, проведенные в работе¹, показали, что в газовой фазе молекула бензолсульфонамида существует в виде двух устойчивых конформеров – заслоненного и шахматного. В первом конформере группа NH₂ заслоняет группу SO₂, во втором конформере группа NH₂ имеет шахматную ориентацию относительно группы SO₂. Отметим, что заслоненный конформер выгоднее по энергии, чем шахматный: ΔE = 0.63 ккал/моль (B3LYP/6-311+G**) и 1.00 ккал/моль (MP2/6-31G**), что экспериментально подтверждается большей концентрацией (76%) заслоненного конформера в газовой фазе. Переход из заслоненного конформера в шахматный, в принципе, может осуществляться двумя путями – за счет внутреннего вращения NH₂ группы вокруг связи S-N, а так же за счет пирамидальной инверсии фрагмента S-NH₂. Нами выполнены расчеты потенциальной функции для отмеченных видов внутримолекулярных превращений. Все расчеты проводились методом B3LYP с базисом 6-311+G** в программе Gaussian-03. Для перехода от заслоненного к шахматному конформеру в процессе внутреннего вращения группы NH₂ требуется 4.40 ккал/моль (B3LYP/6-311+G**). Вершина барьера соответствует конформации, которую также можно назвать заслоненной (одна связь N-H заслоняет связь S-O, а другая связь N-H заслоняет связь C-S). Альтернативный путь перехода из заслоненного конформера в шахматный (пирамидальная инверсия) проходит через плоскую структуру фрагмента S-NH₂ и требует затрат всего в 1.76 ккал/моль. Таким образом, наиболее вероятным процессом внутримолекулярного перехода из заслоненного конформера в шахматный является не процесс внутреннего вращения, а процесс пирамидальной инверсии.

¹ V.M. Petrov, V.N. Petrova, G.V. Girichev, H. Oberhammer, N.I. Giricheva, S.N. Ivanov. // *Jornal of Organic Chemistry*, - 2006, -71, Iss. 8, -P. 2952-2956.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 09-03-00796).

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВАНИЯ БЕЗЭТАЛОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

В. А. Дементьев

Институт геохимии и аналитической химии им. В.А. Вернадского РАН, Москва

Теоретические основы безэталонного спектрального анализа смесей органических соединений в настоящее время вполне разработаны [1]. Однако метрология этого нового метода анализа оставалась не исследованной. Качественный и количественный анализ смеси органических веществ становится возможным без предварительной подготовки материальных эталонов, когда зарегистрированный спектр сравнивается с теоретически предсказанными спектрами смеси при варьировании предполагаемых концентраций. Точность количественного анализа при этом определяется как погрешностями спектра смеси, так и точностью прогнозирования теоретических спектров. Теория погрешностей прогноза оптических спектров сложных органических соединений пока не разработана. В докладе показано, каковы причины этой недоработки в теории [2], а также предложены пути решения указанной проблемы.

Предложена общая вычислительная процедура оценивания точности теоретического прогноза, получаемого методами молекулярного моделирования. Предлагаемая процедура является обобщением бутстрепа с тем отличием, что распределение прогнозируемых спектральных параметров строится на основе представлений о законе распределения параметров молекулярных моделей. Информация о таком законе ищется на основе решения обратных спектральных задач. Найденный подход используется при решении конкретной проблемы точности безэталонного спектрального анализа. По ходу изложения затрагивается и решается вопрос о применимости различных законов распределения параметров сложной модели для оценки статистических свойств прогноза.

1. Л.А. Грибов, М.Е. Эляшберг, В.И. Баранов. Безэталонный спектральный анализ. Изд. УРСС, М., 2002.
2. Л.А. Грибов. Колебания молекул, Изд. 3, УРСС, М., 2008

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СТРУКТУРЫ ТАУТОМЕРНЫХ ФОРМ КАРНОЗИНА, ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ И ИХ КОМПЛЕКСОВ С ЦИНКОМ

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

*Бакинский Государственный Университет, Институт Физических Проблем,
Баку, Азербайджан*

В последнее время большое внимание уделяется комплексам высокоэффективных антиоксидантов- биокарнозина и его производных, анзерина и гомокарнозина с переходными металлами. Особый интерес вызывают полимерные цинковые комплексы L-карнозина, нашедшие применение в медицине. Данная работа посвящена исследованию пространственной структуры молекулы карнозина в двух таутомерных формах N^1H и N^3H , а также мономерных и димерных комплексов этих таутомерных форм с цинком. Расчеты пространственных структур исследуемых моделей проведены полуэмпирическим методом MM^+ с использованием программы Hyper.Chem.8.03. Геометрию построенных молекулярных структур оптимизировали методом Polak-Ribiere с точностью 0,001 ккал/моль. Полученные геометрические параметры для всех исследуемых моделей хорошо согласуются с экспериментальными данными. Из

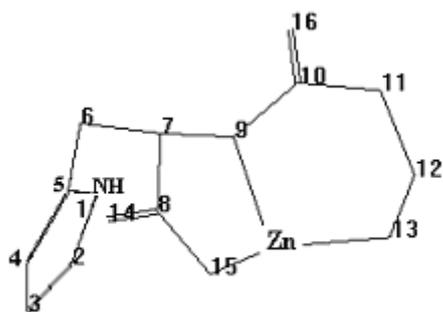


Рис. Комплекс карнозина N^1H с цинком
всех изученных аналогов карнозина молекула анзерина имеет наиболее компактную структуру, что подтверждается экспериментально более выраженной способностью анзерина выполнять функции буфера протонов. Согласно результатам расчета (рис.) координационная полость как мономерного так и димерного комплексов карнозина с цинком, состоящая из двух хелатных колец – пяти- и шестичленного, имеет общую координационную связь Zn-N9, относительно которой хелатные кольца согнуты под углом $\sim 115^\circ$. Валентные углы N9-Zn-O и N9-Zn-N принимают значения, близкие к прямому углу. Пространственное строение координационной полости имеет вид кресла, что согласуется с экспериментальными данными.

МОДЕЛИРОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА МОЛЕКУЛЫ

КАРНОЗИНА

С.Д.Демухамедова, З.И.Гаджиев

*Бакинский Государственный Университет, Институт Физических Проблем,
Баку, Азербайджан*

Карнозин - природный дипептид, состоящий из двух аминокислотных остатков - гистидина и β -аланина, выполняющий в организме важные физиологические функции. Карнозин может образовывать комплексы с переходными металлами. Наибольший интерес представляет комплекс карнозина с цинком, который имеет наиболее перспективные применения в медицине. Экспериментально, по сопоставлению поглощения имидазольных атомов углерода было установлено, что в процессе комплексообразования происходит валентная изомеризация имидазольного кольца гистидина, которое в комплексе карнозина с цинком имеет форму N^1H , отличную от формы N^3H свободного кристаллического карнозина. Такая валентная таутомеризация, по-видимому, благоприятна для формирования энергетически устойчивых пяти- и шестичленных хелатных колец. Спектры ИК- и дальнего ИК-диапазона указывают на то, что комплекс карнозина с цинком представляет собой полимер. Нами были проведены теоретические расчеты колебательных спектров обоих таутомерных форм карнозина и их мономерных комплексов с цинком с использованием комплексов программ LEV и Hyper.Chem.8.03. Геометрия моделей исследуемых молекул при расчете по программе LEV создана с использованием координат атомов, полученных после исследования пространственных структур карнозина и его комплексов полуэмпирическим методом MM^+ по программе Hyper.Chem.8.03. Начальные силовые и электрооптические параметры взяты из модели, созданной фрагментарным способом из молекул метилацетат, этилцикпентан и 3,3-дианодипропиламин. Также проведен расчет колебательных спектров моделей полуэмпирическим квантовохимическим методом PM3 по программе Hyper.Chem. Проанализированы полученные частоты нормальных колебаний и интенсивности активных полос спектров молекул.

**СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ
СПЕКТРЫ ДИБЕНЗОГЕТЕРОЦИКЛОВ
(ФЛУОРЕН, ДИБЕНЗОФУРАН, ДИБЕНЗОТИОФЕН, КАРБОЗОЛ)**

Е.А. Джалмухамбетова, А.П. Смирнов, Л.М. Элькин

Астраханский государственный университет

Саратовский государственный технический университет

Цель сообщения – построение структурно-динамических моделей дибензоциклических гетероциклов: флуорена, дибензофурана, дибензотиофена, карбозола, входящих в состав «тяжелых» нефтепродуктов. До сих пор отнесение ряда полос в этих соединениях является спорным.

Естественным представляется подход, основанный на привлечении неэмпирических квантовых методов для анализа геометрической и электронной структуры соединений.

В качестве неэмпирического квантового метода использовались методы функционала плотности DFT/B3LYP/6-31G**(**), DFT/B3LYP/6-311G**(**), позволяющие осуществлять расчет параметров адиабатического потенциала в ангармоническом приближении. Предполагалась плоская структура трехкольцевого фрагмента симметрии C_{2v} (за исключением флуорена).

Анализ ангармонических резонансных эффектов (шель $\sim 10\text{см}^{-1}$) показал наличие ~ 60 -ти резонансов Ферми и ~ 30 -ти резонансов Дарлинг-Деннисона в каждом соединении. Однако смещение колебательных состояний, вызванное указанными резонансами, к существенному согласию расчетных значений и эксперимента не приводит, в отличие от ангармонических поправок во втором порядке теории возмущения.

Результаты численного эксперимента, сопоставление спектра фундаментальных колебаний дают основание для пересмотра предлагаемых в периодической литературе отнесений частот фундаментальных состояний.

Использование ангармонического приближения при расчете параметров адиабатического потенциала избавляет от обременительной процедуры масштабирования полей и спектра, позволяет анализировать обертоновые состояния.

СПИРОПИРАНЫ С ЦИКЛИЧЕСКОЙ ЧАСТЬЮ ДЛЯ ТРЕХМЕРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПАМЯТИ

Джапаридзе К.Г., Девадзе Л.В., Майсурадзе Дж.П., Сепашвили Н.О.,

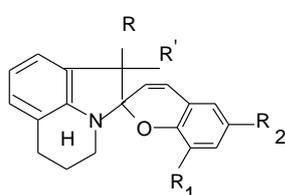
Бакурадзе Р.Ш.

Institute of Cybernetics

Spiropyran is one of the major classes of organic photochromic compounds. It finds increasing use in three-dimensional memory elements due to high cross-section of two-photon absorption [1]. It must be noted that the first polarizational hologram was recorded on the films doped by spiropyran [2].

Because of sensitivity of reaction center of spiropyran molecule, any structural changes in molecule vary its properties. By electronic nature and position of substituent we can regulate parameters of matter: photosensitivity, stability of colored form, position of absorption band in visible range of spectrum and so on [3].

The geometrical nature of substituent is studied worse than electronic one. We carried on structural change in molecule of spiropyran by way of fixation nitrogen atom, which becomes common for indoline ring and tetrahydropyridine. Presence of hexamember cycle in molecule hardens skeleton, contributing to stability of merocyanine form. It is exhibited in significant displacement of equilibrium constant to colored form.



$R=R'=CH_3$ (a); $(-CH_2-)_4$ (b); $(-CH_2-)_5$ (c)

I a, b, c, $R_1=H$, $R_2=NO_2$; II a, b, c, $R_1=Br$, $R_2=NO_2$;

III a, b, c, $R_1=OCH_3$, $R_2=NO_2$; IV a, b, c, $R_1=NO_2$, $R_2=Cl$.

Spectral-kinetic and thermodynamic study showed that photosensitivity with respect to visible light of photoinduced form of compound with cyclic moiety, is nearly 2 times higher than of well known analogues of indoline – 1,3,3-trimethyl-6'-nitro-indolinospiryran, which is considered as one of the best photochromic material and absorption band is shifted bathochromically in visible range.

The results of spectral-kinetic (in visible and infrared range) and thermodynamic study were confirmed by quantum-chemical calculations too.

Thus, inclusion of cyclic moiety caused perturbation in molecule and it essentially changed parameters: photosensitivity, equilibrium constant, location of absorption band. All these we explain by decrease of C-O bond energy.

References

1. D.A.S. Dvornikov, I. Colgor, M. Wang, F.B. McCormick Jr, S.C. Esener, P.M. Rentzepis. Materials and systems for two photon 3-D ROM devices. IEEE Transactions on Components, Packing and Manufacturing Technology - Part A 1997, 20 (2), 203-212.
2. Sh. Kakichashvili, Optics and Spectr., vol.33, No. 2, 1972.
3. K.Japaridze. Spirochromens. Metsniereba. Tbilisi, 1979.K

СПИРОПИРАНЫ С ОБЪЕМНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ ДЛЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПАМЯТИ

Джапаридзе К.Г., Майсурадзе Дж.П., Девадзе Л.В., Сепашвили Н.О.,

Бакурадзе Р.Ш., Гугава М.Т.

Institute of Cybernetics

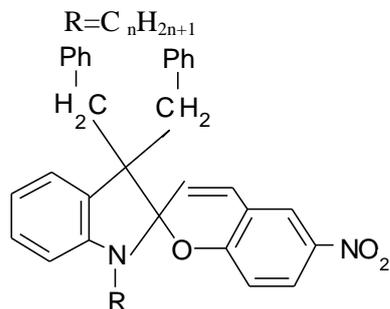
An active research for creation molecular computers, where role of diode and triode play photochromic organic so called “intellectual” molecules, is carried out all over the world. Control of such molecules is possible by external factors: light, electric and magnetic field, chemical reaction and so on.

Among numerous photochromic compounds (spirocompounds, azobenzenes, fulgides, diarylethens and so on) spiropyrans are singled out by their high photosensitivity, resolution on molecular level and high cross-section of two photon absorption. The last parameter is significant to develop three-dimensional optical memory element [1]. It must be noted that the polarizational hologram was recorded on the films doped by spiropyrans [2].

The molecules of spiropyran are characterized by bistability, that is ability to exist in two thermodynamically stable, different state. Uncolored, bulky molecule of spiropyran - A, after exposition by UV-light, converts into colored, coplanar, merocianine B molecule.

Return to A state takes place spontaneously, by heat or by visible light.

Bistable molecules, or molecular ensembles can be considered as two-bit, nanosize cell model, A → B transition - as logical operation 0 and 1 and switch between them takes place by external factors



Because of sensitivity of reaction center (C-O bond or “antenna”) of spiropyran molecule, any structural change in molecule varies its properties. By electronic nature and position of substituent, we can regulate such parameters of matter as: photosensitivity, stability of colored form, position of absorption band in visible range of spectrum and so on. By means of elongation of alkyl radical at nitrogen atom in indoline part of molecule we achieved exhibition of photochromic properties at solid state (amorphous and

crystalline state) [3]. It must be noted that geometrical nature of substituent is studied worse than electronic one. We supposed that inclusion of bulky moiety at 3,3 position will cause such perturbation in molecule, that equilibrium will be displaced to colored (merocianine) form. We synthesized spiropyrans with phenile and benzile radicals at 3,3 position. It caused increase of external 3,3 and decrease of internal angle, which was followed by significant displacement of equilibrium to colored form. The perturbation caused by bulky moiety is exhibited by increase of photosensitivity nearly 2 times and bathochrome shift of 3. K.Japaridze. Sporochromens. Metsniereba. Tbilisi, 1979.

absorption band. All these we explain by decrease of C-O bond energy.

Spectral-kinetic (in visible and infrared range) and thermodynamic study were confirmed by quantum-chemical calculations too.

Thus, significant influence on molecule of spiropyran is caused not only by electron nature of substituent but by its geometrical structure too.

References

1. D.A.S. Dvornikov, I. Colgor, M. Wang, F.B. McCormick Jr, S.C. Esener, P.M. Rentzepis. Materials and systems for two photon 3-D ROM devices. IEEE Transactions on Components, Packing and Manufacturing Technology - Part A 1997, 20 (2), 203-212.
2. Sh. Kakichashvili, Optics and Spectr., vol.33, No. 2, 1972.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОТОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ
МЕТИЛЗАМЕЩЕННЫХ МОЛЕКУЛ ПОЛИЕНОВОГО РЯДА.**

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КВАНТОВЫХ ВЫХОДОВ РЕАКЦИЙ

В.Е. Дридгер, М.Х. Исхаков, И.В. Михайлов, В.И. Баранов

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

Методами развитой теории молекулярных процессов [1] проведено моделирование фотохимических превращений ряда метилзамещенных молекул полиенов. Проанализирована кинетика процессов и особенности их спектральных проявлений во времени; на примере серии расчетов исследовано влияние изотопозамещения.

Рассчитаны квантовые выходы реакций. Полученные результаты количественно согласуются с экспериментом.

Показана возможность проведения предсказательных расчетов характеристик фотохимических реакций сложных молекул.

1. *Грибов Л.А., Баранов В.И.* Теория и методы расчета молекулярных процессов: спектры, химические превращения и молекулярная логика. – М.: КомКнига, 2006. – 480 с.

ДИАЛОГОВЫЙ ПРОГРАММНЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ ОЦЕНКИ КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

Ю.М. Дубина, В.А. Морозов

Институт проблем управления РАН, Институт органической химии РАН

Установление механизмов фотоизомеризации молекул с двумя конфигурациями ядер, которые отличаются, например, положением протона внутримолекулярной водородной связи, связано с проблемой решения соответствующих уравнений Шредингера (УШ). Для численного решения этих уравнений обычно используют представление искомым волновых функций в базисе большого числа волновых функций гармонического осциллятора.

Нами предложен другой метод решения этой проблемы. Разработаны коды программы численного решения соответствующих УШ с использованием средств пакета Matlab. Решение этой двухточечной граничной задачи ищется в виде кубических полиномов на каждом из субинтервалов, на которые разбивается исходный интервал изменения аргумента волновой функции. Для работы программы необходимо ввести параметры потенциала, граничные условия, последовательность приближённых собственных значений и асимптотическое решение УШ для заданного потенциала в качестве начального «угадывания» вида искомого решения. В результате получаем уточнённые собственные значения гамильтониана и соответствующие волновые функции.

Разработан диалоговый программный комплекс, который позволяет:

- 1) получать изображения двух заданных потенциалов для визуальной оценки интервалов изменения собственных значений и областей определения волновых функций;
- 2) вычислять при помощи разработанной программы собственные значения энергии, соответствующие заданным потенциалам, с применением сканирования в выбранных интервалах изменения аргумента волновой функции;
- 3) получать с помощью предложенной программы волновые функции;
- 4) используя полученные волновые функции, находить численные значения интегралов их перекрывания, матричных элементов дипольного момента молекулы и другие требуемые квантовомеханические величины.

Приводятся результаты применения разработанного программного комплекса.

КОМПЛЕКС ПРОГРАММ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ QSAR

В. В. Иванов, Ю.В.Холин, И.В.Христенко

Химический факультет Харьковского национального университета

им.В.Н.Каразина, пл. Свободы-4, 61077, Харьков, Украина

E-mail: vivanov@univer.kharkov.ua

Построение математических моделей биологического действия молекулярных систем (токсичность, факторы биоконцентрации, лекарственный эффект, характеристики восприятия запахов, вкусов и т.д.) требует развитого набора программных средств. Существующие на сегодняшний день распространенные универсальные статистические программные пакеты (Statistica, и др.) оказываются слишком громоздкими и не адаптированы для химических приложений. В связи с этим нами разработан набор статистических программ для сред Linux и Windows. Каждый из модулей представляет собой самостоятельную единицу, управляется минимумом опций и может быть использован независимо от остальных. В комплекс входят программы, реализующие полилинейную и нелинейную регрессии – метод наименьших квадратов (least squares, **LS**). Для робастного оценивания – метод наименьших модулей (least modules, **LM**) и метод Хьюбера (**Hb**). Неполный метод наименьших квадратов (partial least squares, **PLS**) описывает ситуации, когда число параметров значительно больше, чем число объектов (молекул). Программа **FACTOR** позволяет провести анализ главных компонент выборки. Для проведения классификации по степени активности программно реализован дискриминационный анализ (**DA**). Программный модуль **CoMFA** реализует метод сравнительного анализа молекулярных полей. Комплекс включает также программы, позволяющие разработать аддитивную схему, простую нейронную сеть и провести кластерный анализ. Эффективность (прогностическая способность) статистических моделей описывается с помощью процедуры перекрестного оценивания достоверности (leave-one-out cross validation, **LOO**). В докладе описаны примеры, иллюстрирующие работу программного комплекса.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МНОГОДЕТЕРМИНАНТНОГО ПРИБЛИЖЕНИЯ ДЛЯ РАСЧЕТОВ ЭНЕРГИИ ИОНИЗАЦИИ β -ДИКЕТОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ

Ю.В. Иванов

Дальневосточный технический рыбохозяйственный университет

Проведены неэмпирические расчеты ряда комплексов Ni и Pd в одно- и многодетерминантном приближении с целью установления орбитальной структуры и энергии ионизации занятых орбиталей.

Во всех однодетерминантных ОХФ-расчетах проводилась полная оптимизация геометрии, которая затем использовалась в МП/2, КВ, ФП и МКВ расчетах.

Показано, что наиболее реалистичным путем повышения достоверности получаемых результатов представляется использование в качестве начального приближения вместо согласованных хартри-фоковских молекулярных орбиталей другой молекулярный базис, более подходящий для исследования возбужденных состояний молекул.

В качестве такого базиса нами были использованы молекулярные орбитали, полученные по теории возмущения Мёллера-Плессета второго порядка. d-состояния в этом случае имеют более высокие энергии и следуют сразу за π_3 -состояниями комплекса, в отличие от КВ-расчетов, использующих в качестве базиса согласованные RHF-МО нейтральной молекулы.

Расширение базиса не приводит к существенному изменению порядка молекулярных орбиталей и их энергии. Использование метода конфигурационного взаимодействия позволяет добиться значительного улучшения согласия с экспериментальными данными, наиболее заметного в частности для d-орбиталей атомов металла. Применение метода МКВ и в качестве базиса КВ орбиталей, полученных по теории возмущения Мёллера-Плессета второго порядка позволяет существенно улучшить воспроизведение энергий d-состояний ацетилацетонатного комплекса Ni. Расчеты в приближении теории функционала плотности в отличие от ОХФ-расчетов показали соответствие порядка следования орбиталей с последовательностью полос в ФЭ-спектре.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ЦИКЛИЧЕСКИХ β -ТРИКАКБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ ХЛОРЗАМЕЩЕННЫХ

Ю. В. Иванов, Ю.В. Бабин

Дальневосточный технический рыбохозяйственный университет

Тихоокеанский государственный экономический университет

Полуэмпирическими квантовохимическими методами MNDO, AM1, PM3 и неэмпирическими методами в базисах STO 3-21G, STO 6-31G, STO 6-31G*, STO 6-31G** и MP2/STO 6-31G** проведено комплексное исследование таутомерных форм циклических β -трикетонов и альдегида и их моно- и дихлорзамещенных.

Для квантовохимических расчетов использовался программный комплекс GAMESS. Все расчеты проводились с использованием внутренних валентно-расщепленных стандартных базисов Попла и теории возмущения второго порядка с включением всех валентных орбиталей.

Применение в неэмпирических расчетах стандартных расчетных базисов STO 3-21G, STO 6-31G в целом правильно воспроизводят энергетическую нестабильность кетонной формы. Введение поляризационных функций в STO 6-31G качественно меняет относительные энергии таутомеров.

Важность учета поляризационных функций подтверждают расчеты моно- и дихлорзамещенных. Относительная разность в энергиях енольных форм, составляющая 34 кДж/моль практически не изменяется, тогда как дестабилизация кетонной формы в этом случае достигает 12-13 кДж/моль.

В случае монохлорзамещенного, возможно образование 5 таутомерных форм. Как показывают все расчеты, более стабильным является таутомер с транс-расположением Cl и енольного водорода. Причем разница составляет не более 1,5 кДж/моль для енолизации в боковую цепь и 5-6 кДж/моль для енолизации в цикл, что может быть связано с более близким расположением Cl в последнем случае.

Показано, что введение поправок по теории возмущения (MP2) оказывает значительно меньшее влияние на относительную полную энергию таутомеров, чем использование расширенных базисных наборов.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ И РАСЧЕТ КВАНТОВЫХ ВЫХОДОВ
ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ МЕТИЛ- И ЭТИЛЗАМЕЩЕННЫХ
АЦЕНОВ**

М.Х. Исхаков, В.Е. Дридгер, И.В. Михайлов, В.И. Баранов

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

Исследована возможность проведения предсказательных, на количественном уровне, расчетов характеристик фотохимических превращений сложных молекул.

Рассмотрены фотохимические реакции ряда метил- и этилзамещенных аценов. Проведены модельные расчеты с использованием развитых методов теории молекулярных процессов [1]. Определены параметры моделей и их свойства (в частности, переносимость в ряду молекул). Исследована кинетика процессов и ее спектральные проявления, включая и особенности, возникающие при изотопозамещении.

Вычисленные квантовые выходы реакций, в том числе и их изменения в ряду молекул, количественно согласуются с экспериментальными данными.

1. Грибов Л.А., Баранов В.И. Теория и методы расчета молекулярных процессов: спектры, химические превращения и молекулярная логика. – М.: КомКнига, 2006. – 480 с.

СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ КОМПЛЕКСОВ

СЕРОВОДОРОД – АМИНОКИСЛОТЫ

А.В.Кладиева, И.И.Гордеев, М.Д. Элькин

Астраханский государственный университет

Саратовский государственный университет

В данном сообщении, на примере двух известных представителей класса аминокислот – тирозина и фенилаланина, предложены структурно-динамические модели указанных соединений и их комплексов с сероводородом. В качестве теоретического метода исследования выбран метод гибридного функционала плотности *DFT/B3LYP/6-31G**(**), DFT/B3LYP/6-311G**(**)* зарекомендовавший себя при расчете большого класса соединений, являющихся отдельными фрагментами тирозина и фенилаланина (Рис.1).



Рис.1

Квантовые расчеты позволяют выяснить механизм взаимодействия сероводорода с фенилаланином и тирозином. В обоих случаях имеет место водородная связь между конечным атомом кислорода фрагмента COOH и атомом водорода в сероводороде. Расчетное значение $O...H = 2.27 \text{ \AA}$. Частота колебания связи $C=O$ при этом понижается с 3498 см^{-1} до 3342 см^{-1} в фениламин и 3498 см^{-1} до 3394 см^{-1} в тирозине. Существенно меняются интенсивности в спектрах ИК и КР. В фенилаланине с 51.50 до 596.1 км/моль и от 180.9 до $648.9 \text{ \AA}^4/\text{а.е.м}$ соответственно. В тирозине практически то же самое: от 47.7 до 139.6 км/моль в ИК спектрах и от 195.8 до $648.1 \text{ \AA}^4/\text{а.е.м}$ для КР спектров. Эти данные надежно идентифицируют отличие базовых соединений от их комплексов с сероводородом.

РОЛЬ МЕТИЛ- И НИТРОЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В ФОРМИРОВАНИИ ИК СПЕКТРОВ ГЛЮКОПИРАНОЗИДОВ

М. В. Королевич

Институт физики им. В.И. Степанова НАН Беларуси

На основе результатов согласованных расчетов частот нормальных колебаний и интенсивностей ИК полос поглощения для избирательно замещенных метил-, ди-метил- β -D-глюкопиранозидов-, ди- и три- O-нитро-метил- β -D-глюкопиранозидов, а также нитратов β -D-глюкопиранозида, содержащих две метильные группы (у атомов углерода $C_{(1)}$ и $C_{(4)}$), изучено влияние заместителей гидроксильных групп в пиранозных циклах на сложную структуру аналитически важных полос в спектрах реальных образцов нитратов сахаридов. Установлена характеристичность выявленных спектроскопических признаков оксиметильной группы у атома $C_{(1)}$ метил- β -D-глюкопиранозида при введении дополнительного оксиметильного заместителя, а также нитрозаместителей, и выяснены спектро-аналитические возможности использования этих признаков.

Впервые детально изучены валентные колебания метильных CH_3 , метиленовых CH_2 и метинных CH групп и объяснены спектральные изменения в области проявления этих колебаний $3020 - 2800 \text{ см}^{-1}$ при избирательном метил- и нитро-замещении в β -D-глюкозе. Показано, что в спектрах производных глюкопиранозидов при переходе от одного соединения к другому наблюдаемые в области $3020 - 2880 \text{ см}^{-1}$ частотные сдвиги сложных полос, обусловленных высоко характеристичными по частоте и форме валентными CH колебаниями, могут быть связаны с изменением интенсивностей колебаний при постоянстве их частот. Неизменной по расположению при избирательном замещении остается полоса симметричных валентных CH колебаний метильных групп при 2853 см^{-1} , интенсивность которой аддитивно возрастает с увеличением количества метильных заместителей.

Дана трактовка природы формирования структуры сложных полос поглощения колебаний нитрогрупп при избирательном замещении в диапазонах $1700 - 1600$ и $900 - 800 \text{ см}^{-1}$, которую не удавалось ранее объяснить с помощью экспериментальных методов и теоретического анализа, ограничивающегося расчетом частот нормальных колебаний.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕЛ АРХИМЕДА ИЗ АТОМОВ УГЛЕРОДА

М. Ю. Корнилов

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко

Известно, что математическим прототипом самого знаменитого фуллерена C_{60} является одно из 14 тел Архимеда – полуправильный многогранник усеченный икосаэдр. Естественным является испытание остальных 13 архимедовых тел на возможность их углеродной реализации.

Тела Архимеда имеют правильные 3-, 4-, 5-, 6-, 8- и 10-угольные грани. По степеням вершин V , которые могут быть 3, 4 или 5, тела можно разделить на три типа. У чисто углеродных полуправильных многогранников величина V может быть либо 3 (ароматические замкнутые углеродные поверхности и их частично или полностью гидрированные производные, тип А), либо 4 (насыщенные замкнутые углеродные поверхности, тип Б). Тела Архимеда с $V = 5$ (тип В) пригодны для моделирования молекулярных полиэдров только при сочетании атомов углерода с атомами других элементов, например, бора (структуры типа карборанов).

Пять тел Архимеда типа Б с $V = 4$ плохо подходят для моделирования молекул из насыщенных атомов углерода, так как их вершины предполагают пирамидальные, а не тетраэдрические атомы углерода, что делает углеродные структуры крайне напряженными.

Из оставшихся шести тел Архимеда с $V = 3$ (тип А) наиболее подходящими для моделирования углеродных молекул могут служить усеченный куб, усеченный октаэдр и усеченный кубооктаэдр (рис. 1).

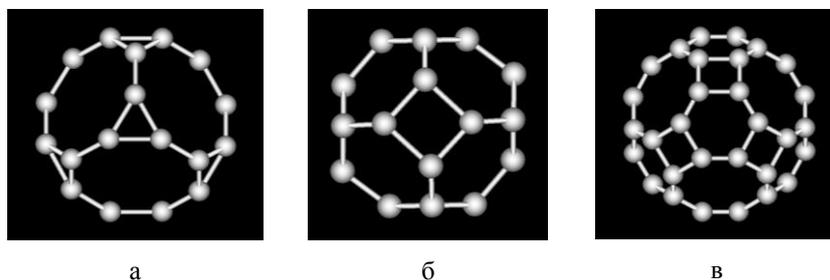


Рис. 1. Углеродные тела Архимеда: усеченный карбокуб C_{24} (а), усеченный карбооктаэдр C_{24} (б), усеченный карбокубооктаэдр C_{48} (в) (показаны передние части проекций).

Подобно неустойчивым в свободном виде фуллеренам C_{72} , C_{80} и т.п., которые удалось выделить только в виде эндоэдральных металлических комплексов, углеродные тела Архимеда могут быть стабилизированы аналогичным образом.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИГАНТСКИХ ИДЕАЛЬНЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ ДО C₂₄₀₀₀

М. Ю. Корнилов

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко

Изготовлены компьютерные модели идеальных фуллеренов, числа атомов углерода в которых описываются формулами $20n^2$ (ряд N) и $60m^2$ (ряд M), где n и m – целые числа, начиная с единицы, а молекулы имеют точечную группу симметрии I_h . Форма всех идеальных фуллеренов – икосаэдры с 12 пятичленными циклами в усеченных «вершинах», грани – 20 треугольных фрагментов графеновой сетки, «ребра» – цепочки линейно аннелированных шестичленных колец с пятичленниками на их концах. Общее число шестичленных колец у фуллеренов ряда N равно $10(n^2-1)$, у ряда M равно $10(3m^2-1)$. Структурное различие между рядами N и M состоит в том, что у первого ближайшие пятичленные циклы обращены друг к другу сторонами, а у второго – вершинами.

Построение и оптимизацию геометрии производили в три этапа: (1) – изготовление треугольных фрагментов графеновой сетки, (2) – размещение этих фрагментов под двугранными углами $\varphi \approx 138^\circ$ (угол между гранями икосаэдра) на расстоянии между краями около 0,2 нм и «сшивание»; (3) – оптимизация геометрии методом молекулярной механики ММ+. Точность сборки достигалась с помощью вспомогательных шаблонов.

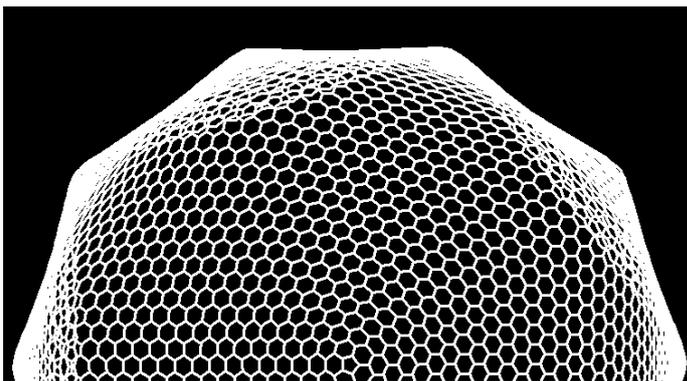


Рис. 1. Фрагмент модели фуллерена C₈₀₀₀

Время оптимизации геометрии гигантских фуллеренов (число атомов углерода 1000 и более) существенно зависит от точности сборки исходной структуры и может составлять часы, сутки и более. Предельный размер гигантского фуллерена определяется объемом оперативной памяти компьютера.

В докладе представлена модель рекордного фуллерена C₂₄₀₀₀ и сделана оценка плотности высших фуллеренов: $d_m = D(3m^2 - 3m + 1)/m^3$ (г/см³), где D – плотность графита (2,26 г/см³). Так, у фуллерена C₂₄₀₀₀ $m = 20$, $d_{20} = 0,32$ г/см³.

**КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ
РАСТВОРИТЕЛЯ НА МЕХАНИЗМ АРЕНСУЛЬФОНИЛИРОВАНИЯ
ГЛИЦИНА**

Л. Б. Кочетова, Т. П. Кустова

Ивановский государственный университет

С целью исследования влияния растворителя на механизм аренсульфонилирования природных аминокислот, проведено компьютерное моделирование фрагмента поверхности потенциальной энергии (ППЭ) реакции простейшей аминокислоты – глицина (*Gly*) с бензолсульфонилхлоридом (БСХ) в присутствии одной молекулы воды (рис.). Расчеты проводились с помощью программного пакета

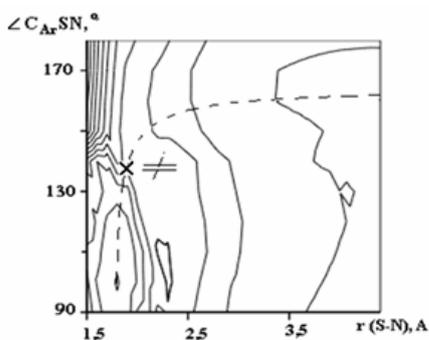


Рис. Контурная карта ППЭ реакции. Маршрут реакции в присутствии показан пунктиром. × – переходное состояние реакции.

HyperChem 7.52[®]. Предварительный расчет потенциальных кривых для возможных направлений атаки *Gly* на сульфонилхлоридную группу продемонстрировал невозможность реализации тыловой атаки. Поэтому при расчете фрагмента ППЭ в качестве одной из координат реакции использовали угол атаки $\angle C_{Ar}SN$, изменяющийся от 90° , что соответствовало фронтальной атаке, до 180° , что соответствовало аксиальной атаке.

Установлено, что при добавлении к системе *Gly* – БСХ молекулы воды направление атаки *Gly* изменяется по сравнению с газофазной реакцией. Если в газовой фазе имела место фронтальная атака, то в присутствии молекулы воды направление атаки нуклеофила изменяется по мере его приближения к БСХ от близкого к аксиальному до фронтального.

Установлено, что реакция протекает по S_N2 -механизму с образованием единственного переходного состояния (ПС). Результаты моделирования ПС указывают на то, что оно имеет конфигурацию, близкую к тригональной бипирамиде.

Произведена оценка энергии активации указанной реакции. Она оказалась несколько ниже таковой, найденной для газофазного взаимодействия *Gly* с БСХ.

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

**КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ
ГЛИЦИНА С РАСТВОРИТЕЛЯМИ ВОДА–1,4-ДИОКСАН
И ВОДА–2-ПРОПАНОЛ**

Л. Б. Кочетова, Т. П. Кустова, Н.В. Калинина

Ивановский государственный университет

Проведено моделирование структуры комплексов нейтральной и анионной форм глицина с компонентами бинарных растворителей, используемых в аренсульфонилровании: вода–1,4-диоксан и вода–2-пропанол. Расчеты проводили с помощью программы HyperChem 7.52[®] методом *HF/6-31G** в супермолекулярном приближении с полной оптимизацией геометрии комплексов.

Получены структурные и энергетические характеристики комплексов: $(\text{Gly}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$, $n=1-4$; $(\text{Gly}) \cdot (\text{Diox})_m$, $m=1-2$; $(\text{Gly}) \cdot (i\text{-PrOH})_l$, $l=1-2$; $(\text{Gly}) \cdot (\text{H}_2\text{O}) \cdot (\text{Diox})$; $(\text{Gly}) \cdot (\text{H}_2\text{O}) \cdot (i\text{-PrOH})$; $(\text{Gly}^-) \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$, $n=1-4$; $(\text{Gly}^-) \cdot (\text{Diox})_m$, $m=1-2$; $(\text{Gly}^-) \cdot (i\text{-PrOH})_l$, $l=1-2$; $(\text{Gly}^-) \cdot (\text{H}_2\text{O}) \cdot (\text{Diox})$; $(\text{Gly}^-) \cdot (\text{H}_2\text{O}) \cdot (i\text{-PrOH})$, $n=1-2$.

Установлено, что в образовании комплексов с молекулами растворителей у глицина активно участвует не только аминогруппа, но и карбоксильная.

Результаты расчета были сопоставлены с кинетическими данными реакций глицина с 3-нитробензолсульфонилхлоридом и бензоилхлоридом, что позволило объяснить различное влияние состава указанных бинарных растворителей на скорость N-ацилирования α -аминокислот.

Установлено, что в специфической сольватации молекул и анионов глицина имеются существенные различия. Величина энергетической щели $\Delta E = |E_{\text{ВЗМО}}(\text{глицина}) - E_{\text{НСМО}}(\text{ацилирующего агента})|$ для реакций анионной формы глицина существенно меньше, чем для незаряженной формы, что объясняет более высокую скорость N-ацилирования анионов глицина по сравнению с его молекулами. Показано, что в качестве характеристики реакционной способности глицина в ацилировании можно рассматривать вклад $2p_z$ -орбитали атома азота в ВЗМО комплексов.

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

ОБ ОПИСАНИИ МОДЕЛЕЙ ГАЗОВЫХ СИСТЕМ В РАМКАХ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ ГИББСА

А.Ф. Крылов

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

Для получения правильного выражения свободной энергии газовой системы интеграл состояния $[\exp(-N(q,p)/\Theta)]$, используемый в статистической механике Гиббса, должен быть поделён на $N!$. Мнение, что эта операция является искусственной, впервые высказанное в [1], остаётся распространённым и в настоящее время. Обратим внимание, что логика введения данной процедуры является следствием утверждения, что $F=\Psi$, где Ψ – параметр канонического распределения $\rho=\exp[(\Psi-N(q,p))/\Theta]$ [2]. Сравнение статистического аналога объединённого уравнения термодинамики $d\bar{H}=\sum(\partial\Psi/\partial x_i)dx_i + \Theta d(-\partial\Psi/\partial\Theta)$ с самим уравнением $dU=\sum(\partial F/\partial x_i)dx_i + Td(-\partial F/\partial T)$ приводит, строго говоря, к выводу, что $F=\Psi+\Theta B$, где $\Theta=kT$, а величина B не зависит от температуры и внешних параметров, но может являться функцией числа частиц системы. Общее термодинамическое соотношение $(\partial F/\partial N)_{T,V} = (F+PV)/N$ позволяет представить выражение для B как $B\ln N!\eta^{3N}$ и получить выражение для свободной энергии $F=-kT\ln [1/N!]\int[\exp(-N(q,p)/kT)] (dqdp/\eta^{3N})$. Для нахождения численного значения постоянной η можно воспользоваться опытными данными Саккура и Тетроде [3], полученными для одноатомных газов ещё до перенесения метода статистических ансамблей в квантовую статистику.

1. В.Г.Левич. Курс теоретической физики. Т.1. М., 1962.
2. Б.И.Спасский. История физики. Ч.2. – М.:МГУ, 1964.
3. А.И. Костарев. // Известия вызов. Физика. 1967. № 10.

ОСОБЕННОСТИ ОПИСАНИЯ ГАЗОВЫХ МОДЕЛЕЙ ВО ВНЕШНИХ СИЛОВЫХ ПОЛЯХ

А.Ф. Крылов, И.А. Овчинникова

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

Термодинамическая форма записи закона сохранения и превращения энергии $\delta Q = dU + \delta W$ при квазистатических процессах используется в сочетании с определением элементарной работы в виде соотношения $\delta W = \sum A_i da_i$. Обратим внимание, что в случае макросистем, находящихся во внешнем силовом поле, определение δW должно быть расширено. Рассмотрение этого вопроса на моделях газовых систем, находящихся в поле сил тяжести с ускорением свободного падения g , показывает, что $\delta W = \sum X_i dx_i + g dX_g(T, g, x_1, \dots, x_n)$, где под dx_i понимаются изменения внешних термодинамических параметров, определяющих геометрию системы, а X_g – величина, фигурирующая в выражении потенциальной энергии $\Pi = gX_g(T, g, x_1, \dots, x_n)$.

В простейшем случае системы, представленной идеальным газом, заключённым в параллелепипеде с длинами сторон основания a, b и высотой h ,

имеем $\Pi = \int_0^h z n n_0 [\exp(-mgz/kT)] ab dz$. При этом уравнение $\delta Q = d(3/2 \cdot kNT) +$

$F_a da + F_b db + F_h dh + g dX_g$, где F_a, F_b, F_h – силы давления на соответствующие грани, находится в полном соответствии с требованием второго начала термодинамики $\delta Q = T dS$.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ МОДЕЛЬ С-КОНЦЕВОГО ФРАГМЕНТА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДОМЕНА ГУАНИЛАТЦИКЛАЗЫ-А

И.С.Курбанов

Губинский Региональный Центр Аграрной Науки, Азербайджан

Методом теоретического конформационного анализа с использованием пакета прикладных компьютерных программ исследовано пространственное строение и конформационные свойства С-концевого фрагмента Met957-Gly977 (MPRYCLFGNTVNLTSRTETTG) каталитического домена мембраносвязанной формы гуанилатциклазы-А, рецептора натрий-уретического пептида А. Методом молекулярной динамики изучены динамические свойства фрагмента для 30 низкоэнергетических конформационных состояний фрагмента в водном окружении во временном интервале, равном 300 пикосекунд.

Согласно результатам расчетов низкоэнергетические конформационные состояния фрагмента, разделенные энергетическим барьером 10 ккал/моль, содержат три реверсивных поворота пептидной цепи на участках Met957-Tyr960, Leu962-Thr966 и Thr966-Thr970 и вытянутый участок цепи, включающий остатки Arg972-Thr973-Glu974. Наибольший вклад в стабилизацию устойчивых конформационных состояний вносят взаимодействия остатков Arg972 и Glu974, суммарный вклад от которых составляет –12.8 ккал/моль. Устойчивые состояния стабилизированы водородными связями, в образовании которых участвуют боковые цепи остатков Arg959, Asn965, Thr966, Ser971, Arg972 и Thr975.

С целью изучения устойчивости этих конформационных состояний в условиях, моделирующих реальное водное окружение, была проведена молекулярная динамика фрагмента в гипотетическом объеме, содержащем 380 молекул воды. Молекулярная динамика выполнялась при постоянном числе частиц, давлении (300К) с использованием силового поля AMBER. Анализ результатов исследования проводился на основе трехмерных изображений фрагмента, количественной оценки полной внутримолекулярной энергии и оценки пределов изменения двугранных углов вращения вокруг одинарных связей основной цепи и межатомных расстояний между функционально важными аминокислотными остатками в процессе моделирования.

**АКТИВАЦИЯ АЛКАНОВ БИЯДЕРНЫМИ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТНАМИ
КОМПЛЕКСАМИ ЗОЛОТА (I):
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ
ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ**

Н.Г. Лобанова, А.Ф. Шестаков

Институт Проблем Химической Физики РАН

Недавно были созданы биомиметические системы, в которых происходит каталитическое селективное окисление низших алканов C_1 - C_3 до спиртов кислородом воздуха в мягких условиях. Ключевую роль в них играют комплексы золота с биофлавоноидами (рутином или кверцетином). Однако строение активного центра и механизм этих процессов остаются пока неясными. Для понимания возможных механизмов активации C-H-связи алканов проведено квантово-химическое моделирование взаимодействия легких алканов с модельным биядерным комплексом золота. Расчеты выполнены методом функционала плотности PBE с использованием расширенного базисного набора для псевдопотенциала SBK с помощью программы PRIRODA.

Ранее было показано, что реакционная способность по отношению к метану ацетилацетонатного комплекса $Au(acac)$ и комплекса Au с рутином/кверцетином, образованного за счет хелатного координационного узла из окси- и карбонильной групп в соседних циклах молекулы бифлавоноида, практически совпадает. Поэтому ацетилацетонатный лиганд был использован как подходящая модель рутинового/кверцетинового лиганда.

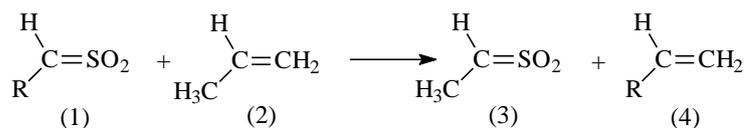
В данной работе рассмотрена структура биядерных комплексов золота (I) $Au_2(acac)_2$, образующихся при ассоциации комплекса $Au(acac)$. Для наиболее стабильных комплексов рассмотрены энергетические профили их реакций с алканами по механизмам окислительного присоединения и электрофильного замещения. Выявлено, что все реакции идут с выигрышем энергии, причем в начале образуются метановые комплексы, которые далее через соответствующие переходные состояния превращаются в продукты реакций. На основании полученных данных предложены структуры возможных биядерных комплексов золота с бифлавоноидами.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЗАМЕСТИТЕЛЯ НА СТАБИЛЬНОСТЬ ТИОАЛЬДЕГИД-S,S-ДИОКСИДОВ (СУЛЬФЕНОВ)

С.Н. Лящук

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко НАН
Украины, ул.Р.Люксембург 70, 83114, Донецк, Украина, lyaschuk@ukr.net

Тиокарбонил-S,S-диоксиды (сульфены) (1) можно рассматривать как аналоги кетена, либо производные серного ангидрида. Знания о их химическом поведении в основном базируются на реакциях *in situ* и многочисленных косвенных доказательствах. В настоящей работе проведен сравнительный анализ применения метода *ab initio* (базис HF/6-311+G(2d,p)) и полуэмпирических методов (приближения MNDO-d, AM1, PM3, PM6, RM1) для оценки влияния заместителей на стабильность сульфенов путем исследования изодесмической реакции:



где R = H, BeH, BH₂, CH₃, NH₂, OH, F, AlH₂, SiH₃, PH₂, SH, Cl, CF₃, HC≡C, CHO, H₂C=CH, NO₂, CN, цикло-C₃H₅, Ph. Энергия стабилизации ΔE (кДж/моль) оценивалась как разность теплот образования реагентов и продуктов рассмотренной реакции. Установлено, что ΔE удовлетворительно коррелирует с величиной групповой электроотрицательности заместителя R (χ_{BE}):

$$\Delta E = a + b \chi_{BE}$$

Во всех случаях коэффициент корреляции $r > 0,9$, а чувствительность энергии стабилизации к природе заместителя b зависит от применяемого метода расчета и составляет (-40)÷(-60) (полуэмпирические методы) и -54 (*ab initio*). Найденно, что при использовании различных расчетных схем качественная картина влияния заместителей на стабилизацию сульфена сохраняется – электронодонорные заместители стабилизируют сульфен, а электроноакцепторные – дестабилизируют, что находится в согласии с экспериментальными результатами. В докладе обсуждаются отличия и особенности влияния рассмотренных заместителей на стабильность сульфенов и других гетерокумуленов.

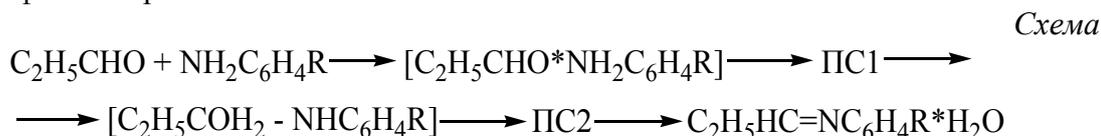
**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
АМИНОБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ С АЛИФАТИЧЕСКИМИ
АЛЬДЕГИДАМИ С УЧЕТОМ ЭФФЕКТОВ СОЛЬВАТАЦИИ**

Магдалинова Н.А., Волкова Т.Г., Клюев М.В.

Ивановский государственный университет

Азометины, или основания Шиффа, достаточно легко получаютcя реакцией конденсации азотсодержащих соединений (аммиак, амины, нитросоединения, нитрилы, оксимы) с кислородсодержащими веществами (альдегиды, кетоны, спирты) и представляют огромный интерес, как объекты исследования.

Ранее нами было проведено изучение маршрута и переходных состояний реакции образования оснований Шиффа при взаимодействии пропаналя с аминобензойными кислотами методом HF/6-31G (HyperChem [1]). В результате проведенных расчетов было установлено, что реакция взаимодействия пропаналя и аминов идет через два переходных состояния: ПС1 и ПС2 и приводит к образованию аддукта азометина и воды (*схема*). Рассчитанные активационные барьеры оказались завышены, что объясняется проведением расчетов в газофазном приближении.



В данной работе решалась задача изучения реакции образования азометинов с учетом эффектов растворителя (HF/6-31G) с использованием континуального подхода PCM (Polarizable Continuum Model) [2, 3] программы PCGAMESS7.1 [4, 5].

Получены энергетические, электронные и геометрические характеристики молекулярных комплексов и переходных состояний исследуемых объектов с учетом растворителя (этанола). Учет сольватации приводит к понижению высоты активационных барьеров реакции, подтверждается возможность проведения реакции образования азометинов уже при комнатной температуре.

1. HyperChem Release 7.5 for Windows, ***Seriennr. 12-750-1503700446***, Hypercube, Inc. Publication HC70-00-01-00. January 2002.
2. Li H., Pomelli C.S., Jensen J.H. // Theoret. Chim. Acta. 2003. V. 109. P. 71-84.
3. Li H., Jensen J.H. // J. Comput. Chem. 2004. V. 25. P. 1449-1462.
4. Granovsky A.A. // PCGAMESS version 7.1, <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>
5. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. // J. Comput. Chem. 1993. 14. P. 1347-1363. <http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html>

Работа выполнена в рамках Программы Министерства образования и науки РФ «Развитие научного потенциала высшей школы», проект РНП.2.2.1.1.2820.

ОСОБЕННОСТИ РЕКОНСТРУКЦИИ ДИНАМИЧЕСКИ МОДУЛИРОВАННОЙ СТС В ТЕМПЕРАТУРНО-ЗАВИСИМЫХ СПЕКТРАХ ЭПР АНИОН-РАДИКАЛОВ ДВУХ ОРТО-НИТРОБЕНЗОТРИФТОРИДОВ.

***П.В. Мельников, **Л.А. Шундрин, *Е.А. Поленов**

**Московская государственная академия тонкой химической технологии*

им. М.В. Ломоносова,

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

Температурные зависимости спектров ЭПР анион-радикалов (АР) ортонитробензотрифторидов $2\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2^\bullet$ (I), $2,5\text{-(CF}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{NO}_2^\bullet$ (II), полученных электрохимической генерацией, были изучены нами в апротонных и водных растворах.

Параметры СТС, константы сверхтонких расщеплений и ширины резонансных линий, были определены с помощью созданной нами программы численной оптимизации спектральных контуров; её возможности описаны в работах [1, 2].

Добавление воды в раствор приводит к противоположному изменению энергий активации ротационной диффузии (E_c^*) и заторможенного вращения CF_3 группы (E_R^*) по сравнению с апротонной средой.

Таблица 1. Усреднённые константы расщепления (мТл) в спектрах ЭПР АР I и энергии активации ($\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) различных мод вращения в различных сериях экспериментов.

Серия	a_F	a_N	E_R^*	E_c^*
ДМФА	0.95	0.755	37,0	14,7
АЦ	0.88	0.830	36,8	11,5
ДМФА+вода($X(\text{H}_2\text{O})=0.910$)	0.53	1.292	21,9	34,3

Вероятная причина состоит в изменении структуры сольватной клетки и в асимметричной гидратации нитрогруппы, ограничивающей вращение всего АР.

1. Е. А. Поленов, Л. А. Шундрин, П. В. Мельников, К.В. Боженко. Медленное заторможенное вращение CF_3 -группы в анион-радикале ортонитробензотрифторида в N,N'-диметилформамиде и реконструкция спектра ЭПР. Изв. РАН. Сер. физ. 2006. Т. 70. №8. С. 1112.
2. Е. А. Поленов, Л. А. Шундрин, П. В. Мельников. Температурная зависимость спектра ЭПР анион-радикала 2-трифтометилнитробензола в ацетонитриле. Изв. РАН. Сер. хим. 2006. №6. С. 926.

РЕКОНСТРУКЦИЯ ПЕРЕХОДНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО РЕЖИМА ДИНАМИЧЕСКОЙ МОДУЛЯЦИИ СТС В ТЕМПЕРАТУРНО-ЗАВИСИМЫХ СПЕКТРАХ ЭПР ФТОРАЛКИЛИРОВАННЫХ АНИОН-РАДИКАЛОВ.

***П.В. Мельников, **Л.А. Шундрин, *Е.А. Поленов**

**Московская государственная академия тонкой химической технологии*

им. М.В. Ломоносова,

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

Для реконструкции температурных зависимостей спектров ЭПР анион-радикалов (АР) содержащих подвижные фторалкильные группы, порождающие динамическую модуляцию сверхтонкой структуры (ДМ СТС), нами разработана программа реконструкции спектральных контуров.

ДМ СТС спектра ЭПР свободного радикала является следствием флуктуаций спиновых подуровней, вызванных миграцией между неравноценными пространственными положениями группы ядер (ГЯ) с ненулевым спином ($I \neq 0$) химически эквивалентных атомов в подвижном заместителе или нежёстком фрагменте структуры. Она проявляется в виде зависимых от температуры сдвигов резонансных частот ($k = \delta\omega \neq 0$) и спектральных плотностей ($j \geq 0$) – вкладов в уширения части линий мультиплета от ГЯ (МГЯ), отражающих трансформацию между предельными формами (ПФ), которые обозначим S и F.

В идеальном эксперименте ДМ проявляется на условно ограниченном температурном интервале $T \in [T_{\min}; T_{\max}]$. Эти выделенные границы означают лишь, что переменные сдвиги и уширения линий достигли на них очень малых значений ($\delta\omega \rightarrow 0$; $j \rightarrow 0$), и за их пределами, вне интервала, при $T \notin [T_{\min}; T_{\max}]$ вид M уже почти не отличим от асимптотических ПФ S ($T \leq T_{\min}$) или F ($T_{\max} \leq T$).

Использована общая модель независимых невырожденных спектральных переходов, суперпозиции которых образуют вырожденные линии. Этим единым способом трансформация спектра ЭПР прослеживается во всём диапазоне температур. Зависимость констант расщепления описывается аналитически выведенной нами формулой и зависит от энергии активации наравне со спектральными плотностями. Формула выведена нами кинетическим и статистическим методами.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ХРОМОПРОТЕИНА asFP595.

В.А. Миронов, К.Б. Бравая, А.В. Боченкова, А.В. Немухин

Химический факультет,

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Москва

Белки GFP-типа находят широкое применение в современной биотехнологии в качестве биомаркеров. Белок asFP595 интересен способностью к фотопереключению – возможностью перехода из нефлуоресцирующей (темной) формы во флуоресцирующую (активную). Этот процесс сопровождается изомеризацией хромофорной группы протеина. Понимание механизмов процессов, приводящих к переключению, является необходимым для направленной модификации свойств белка.

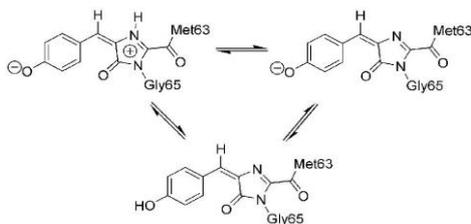


Рис.1 Протонированные формы хромофора белка asFP595

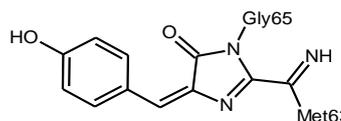


Рис.2 Иминозамещенный вариант хромофора

В работе представлены результаты компьютерного моделирования структуры хромопротеина asFP595 с различными вариантами фотоактивного центра, а также результаты расчета энергий вертикальных электронных переходов для полученных структур. Проведено сравнение оксо- и имино-вариантов хромофора для активной формы белка. Для первого варианта показано, что модель с анионной формой хромофора хорошо соответствует экспериментальному спектру флуоресценции. Для темной формы белка сделано сравнение протонированных форм хромофора. Также для темной формы белка с анионной формой хромофора найдена геометрия конического пересечения S_0/S_1 .

Работы по данной тематике поддержаны Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 08-03-00914-а).

Работа выполнена с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса СКИФ МГУ-”Чебышев”

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ПОВЕРХНОСТЕЙ
ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ
ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ МОЛЕКУЛ АЛАНАТОВ
ЛЕГКИХ МЕТАЛЛОВ**

А.А. Михайлин, Н.М. Клименко, О.П. Чаркин

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

В последние несколько лет алюмогидриды легких металлов вновь стали предметом интенсивных исследований как перспективные соединения для накопления и хранения активного водорода.

В работе в рамках метода связанных кластеров (CCSD(T)) и теории функционала плотности (B3LYP) с базисом 6-311++G** выполнены расчеты ППЭ вдоль минимальных энергетических путей для модельных реакций последовательного отрыва молекулярного водорода от комплексных молекул аланатов легких металлов (Li, Na, Be, Mg, Al и Ti). Определены равновесные геометрические параметры аланатов, их электронная структура, частоты нормальных колебаний, константы магнитного экранирования ЯМР и энергетическая стабильность к различным каналам распада. Особое внимание уделено поиску переходных состояний и оценке активационных барьеров рассматриваемых реакций при протекании их в обоих направлениях. Проанализирована зависимость активационных барьеров от природы центрального катиона металла, числа аланатных групп во внешней сфере комплекса и его внешнего заряда. Показано, что наиболее низких барьеров можно ожидать у аланатов, допированных металлами начала *3d*-периода.

О ВЫБОРЕ ЕСТЕСТВЕННЫХ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ КООРДИНАТ ПРИ РАСЧЁТЕ ВЕРОЯТНОСТЕЙ ИЗОМЕРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

И. В. Михайлов

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

Для вычисления интеграла перекрытия колебательных волновых функций двух изомерных форм, определяющего вероятность перехода молекулярной структуры из одной формы в другую, необходимо знать соотношение между нормальными координатами Q_1 и Q_2 , описывающими колебания этих изомерных форм. Общий вид такого преобразования следующий:

$$Q_2 = A_{21}Q_1 + b_{21} \text{ (или } Q_1 = A_{12}Q_2 + b_{12} \text{)}.$$

Для матриц A_{21} (A_{12}) и b_{21} (b_{12}), очевидно, должны выполняться условия:

$$A_{21}A_{12} = I \text{ и } b_{21} = -A_{21}b_{12}. \quad (1)$$

Показано, что если для задания моделей обеих изомерных форм пользоваться одними и теми же естественными колебательными координатами (в этом случае $A_{ij} = \tilde{L}_p^{(i)}L_q^{(j)}$; $b_{ij} = \tilde{L}_p^{(i)}\Delta s$), то условия (1) выполняются автоматически, поскольку $\tilde{L}_p^{(i)}L_q^{(j)}\tilde{L}_p^{(j)} \equiv \tilde{L}_p^{(i)}$. Выбрав в качестве общей систему естественных координат одного из изомеров, можно получить обобщённую формулу связи нормальных координат изомеров (формулу Грибова-Душинского), используя при этом вспомогательную структуру, расположение атомов которой соответствует одной изомерной форме, а система естественных координат – другой. Однако решение колебательной задачи для такой "неестественной" структуры сопряжено с целым рядом неудобств, например, с необходимостью ручного перезадания некоторых угловых координат, таким образом, чтобы их равновесное значение было больше 180° и т. п. Кроме того, естественные координаты, которые в двух изомерных формах формально должны считаться одинаковыми, фактически могут соответствовать разным типам (углы и линейные участки).

С другой стороны, задание единой для обоих изомеров центрально-силовой системы координат, использующей только длины связей, могло бы устранить указанные проблемы. Приводится пример колебательного расчёта для двух изомеров с такой системой естественных координат.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЁТЫ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ, НАХОДЯЩИХСЯ В ПОСТ- ИЛИ ПРЕДРЕАКЦИОННОМ СОСТОЯНИИ

И. В. Михайлов

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

Описание бимолекулярных реакций (разложения или присоединения) с помощью развитой в последние годы теории изомерных превращений предполагает построение соответствующей стационарной энергетической матрицы, описывающей как состояния объединённой молекулы (AB), так и состояния слабосвязанной системы A-B, находящейся в пост- или предреакционном состоянии. Для этого необходимо задать способ описания основных свойств димера (ван-дер-ваальсова комплекса) A-B, находящегося в неглубокой протяжённой потенциальной яме. Существенное значение при решении данной задачи имеют квантово-химические расчёты, которые должны подтвердить существование хоть сколько-нибудь устойчивого димера в каждом конкретном случае, а также определить его геометрические характеристики (взаимное расположение фрагментов в пространстве) и оценить характеристики потенциальной ямы. А при наличии нескольких вариантов стабильной конфигурации димера – помочь выбрать самый выгодный по энергии.

Приведены примеры квантово-химических расчётов поиска устойчивых расположений простых органических молекул, являющихся двумя фрагментами исходной молекулы, друг относительно друга. Все примеры соответствуют реальным фотохимическим реакциям разложения.

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НУКЛЕОФИЛЬНОГО
ЗАМЕЩЕНИЯ ЭКЗО-ПОЛИЭДРИЧЕСКИХ АТОМОВ ВОДОРОДА
В КЛОЗО-ДЕКАБОРАТНОМ АНИОНЕ**

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

Московская государственная академия тонкой химической технологии

им. М. В. Ломоносова

Замещение экзо-полиэдрических атомов водорода в кластерных анионах бора на нуклеофильный агент, протекающие через образование протонированной формы кластерного декабортаного аниона, могут быть описаны общей схемой $[B_{10}H_{10}]^{2-} + H^+ \rightarrow [B_{10}H_{11}]^-$ (I) и $[B_{10}H_{11}]^- + Nu^{n-} \rightarrow [2-B_{10}H_9Nu]^{(n-1)-} + H_2$ (II), где $n = 0$ или 1 , Nu – нуклеофил. Процессы, соответствующие стадии (II), лежат в основе современной химии высших борводородов, и играют ключевую роль в развитии методов направленного синтеза.

Было проведено квантово-химическое моделирование стадии (II) нуклеофильного замещения в рамках методов PBE/3z и B3LYP/6-311++G**//MP2/6-311++G**.

Показано, что реакция (II) может протекать как в две (так этот механизм обычно описывается в литературе), так и в одну стадию. В первом случае происходит отщепление молекулы водорода от протонированной формы $[B_{10}H_{11}]^-$ и образование аниона $[B_{10}H_9]^-$, с последующим присоединением нуклеофила. Анион $[B_{10}H_9]^-$, полученный отщеплением гидрида от атома бора в апикальной позиции менее энергетически выгоден, по сравнению с аналогичным, но полученным при отщеплении от экваториальной позиции. При этом показана возможность взаимной перегруппировки этих структур с небольшим барьером активации. При протекании реакции как согласованного процесса, замещение водорода на нуклеофил в экваториальном положении требует заметно меньших энергий активации, чем в апикальном положении.

Таким образом, атака нуклеофила направляется исключительно в экваториальное положение, что полностью согласуется с экспериментальными данными о региоспецифичности нуклеофильного замещения.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИЗОМЕРОВ ЦИАНОГИДРОКСИКУМАРИНОВ

Д. А. Новичкова, А. В. Боченкова, А. Ю. Ермилов, А. В. Немухин

Химический факультет,

Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова, Москва

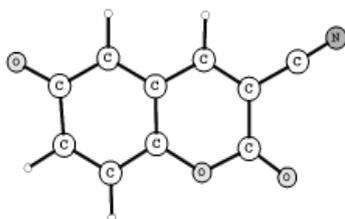


Рис. 1. Анион 3-циано-6-гидроксикумарина (1)

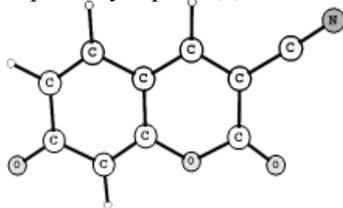


Рис. 2. Анион 3-циано-7-гидроксикумарина (2)

Производные кумарина с электроакцепторными группами в 2-Н-пирановом кольце обладают уникальными фотохимическими и фотофизическими свойствами. 3-циано-7-гидроксикумарин используется как эталон флуоресценции с максимальной интенсивностью в основных растворителях. Для 3-циано-6-гидроксикумарина наоборот наблюдается понижение интенсивности флуоресценции в основных растворителях. В данной работе представлены результаты моделирования структуры и вертикальных электронных спектров поглощения 3-циано-6-гидроксикумарина и 3-циано-7-гидроксикумарина в анионной и нейтральной формах в изолированном состоянии и в растворе современными методами квантовой химии высокого уровня точности.

Для расчёта энергий вертикальных переходов были использованы равновесные геометрические конфигурации модельных систем, полученные методом DFT в приближении PBE0/(aug)cc-pVDZ. Расчёт энергий вертикальных переходов и сил осцилляторов был проведён в рамках SA-CASSCF(16,14), MRMP2 и XMCQDPT2 методов. Для описания раствора использовался метод КМ/ММ. В квантовую часть были включены хромофор и 10 молекул воды, остальные молекулы воды (~240) описывались эффективными фрагментами.

Для расчёта энергий вертикальных переходов были использованы равновесные геометрические конфигурации модельных систем, полученные методом DFT в приближении PBE0/(aug)cc-pVDZ. Расчёт энергий вертикальных переходов и сил осцилляторов был проведён в рамках SA-CASSCF(16,14), MRMP2 и XMCQDPT2 методов. Для описания раствора использовался метод КМ/ММ. В квантовую часть были включены хромофор и 10 молекул воды, остальные молекулы воды (~240) описывались эффективными фрагментами.

Показано, что S0-S1 переход аниона (1) обладает низкой интенсивностью и может быть недетектируемым, а наблюдаемая полоса поглощения связана с S0-S2 переходом. По этой причине флуоресценция для аниона (1) не наблюдается.

Работы по данной тематике поддержаны Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 08-03-00914-а).

**ОЦЕНКА ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ ВЕРШИН МОЛЕКУЛЯРНЫХ
ГРАФОВ НА ОСНОВЕ ТОПОЛОГИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ
ИНФОРМАЦИОННОГО ПОЛЯ.**

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

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

Решение задач, связанных с оценкой эквивалентности/неэквивалентности атомов и молекулярных фрагментов, имеет большое значение для определения канонической нумерации в молекулярном графе, для интерпретации различных спектров, для решения различных номенклатурных проблем и т.п. Такие исследования наиболее актуальны для структурно-однородных молекул, например, для фуллеренов, нанотрубок и т.п.

В данной работе показано применение разработанной нами ранее концепции информационного поля для оценок геометрической эквивалентности атомов и молекулярных фрагментов. Для оценки соответствующей топологической эквивалентности необходима некоторая модификация концепции информационного поля. Фактически, речь идет о применении указанной концепции к топологическим моделям соединений – молекулярным графам.

В данной работе для анализа эквивалентности атомов трех фуллеренов с хиральным остовом – C₃₂, C₇₆, C₇₈ и одного ахирального фуллерена - C₆₀ были использованы три топологических информационных подхода 1) с учетом минимального пути, 2) с учетом всех возможных путей распространения информации по ребрам графа и 3) с учетом коэффициента затухания.

В результате показано, что количество групп атомов, рассчитанное в рамках модели информационного поля с учетом топологического информационного потенциала с учетом всех возможных путей распространения информации по ребрам графа, такое же, что и для классификации, основанной на 3D информационных потенциалах, т.е. можно сказать, что в топологии в неявном виде содержится информация о пространственной структуре молекул, чем и объясняется одинаковое число групп для обоих типов классификации.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ МЕЖЛИГАНДНОГО ОБМЕНА В СИСТЕМЕ $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 - \text{AlR}_3$ (R= Me, Et) КВАНТОВОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

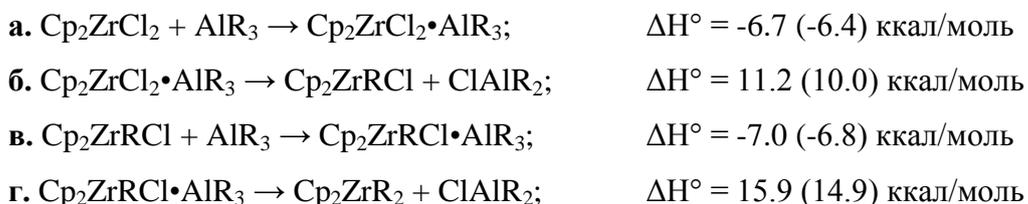
Е. Ю. Панкратьев¹, **Т. В. Тюмкина**¹, **Л. В. Парфёнова**¹,

В. Ф. Габдрахманов¹, **А. Т. Юлдашбаев**¹, **Л. М. Халилов**¹, **С. Л. Хурсан**²

¹ *Институт нефтехимии и катализа РАН, 450075, Уфа, Проспект Октября, 141*

² *Институт органической химии УНЦ РАН, 450054, Уфа, Проспект Октября, 71*

Система $\text{L}_2\text{ZrCl}_2\text{-AlR}_3$ ранее была исследована методом ДЯМР разными группами авторов [1-3]. Было показано, что в системе $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-AlEt}_3$ на первой стадии происходит межмолекулярный обмен атома хлора на алкильную группу с образованием комплекса $\text{Cp}_2\text{ZrEtCl-AlEt}_3$. Процесс носит равновесный характер, а константа равновесия зависит как от типа лиганда, так и от природы алюминий-органического соединения (АОС). Для определения детального механизма процесса мы выполнили серию DFT-расчётов возможных направлений реакций Cp_2ZrCl_2 с AlMe_3 и AlEt_3 (приближения PBE/3z и RI-MP2/L2//PBE/L2, программа ПРИРОДА-06, T= 298 K). Рассмотрены пути подхода АОС с внешней и внутренней стороны атома хлора Cp_2ZrCl_2 до стадии полной замены атомов хлора (приведённые энергии рассчитаны PBE/3z, в скобках указаны значения для AlEt_3).



Локализован набор стационарных точек на поверхности потенциальной энергии реакции (а-г). Установлено, что образование $\text{Cp}_2\text{ZrRCl} \cdot \text{AlR}_3$ термодинамически выгодно, реакция же замены второго атома хлора эндотермична. Реакции (б) и (г) протекают в две элементарные стадии. Активационный барьер (б) при подходе АОС с внутренней стороны атома хлора Cp_2ZrCl_2 составляет 13.4, (16.1) ккал/моль, с внешней 18.4 (20.0) ккал/моль.

[1] Kaminsky W., Sinn H. // *Liebigs Ann. Chem.*, 1975, V.3, P.424-437;

[2] Yoshida T., Negishi E.-I. // *J. Amer. Chem. Soc.*, 1981, V.103, P.4985-4987;

[3] Beck S., Brintzinger H.H. // *Inorg. Chim. Acta*, 1998, V.270, P.376-381.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-03-97010).

ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

С.А.Позднеев

Физический институт им.П.Н.Лебедева, РАН

Основная сложность построения универсальной теории молекулярных реакций состоит в том, чтобы получить, исходя из основных принципов квантовой механики общие закономерности молекулярных превращений и предложить конкретные методы количественного описания различных химических реакций таких как прямых реакций, происходящих без образования промежуточного комплекса, а также реакций, происходящих с образованием этого промежуточного комплекса, трактовка которых представлена во многих работах (см. ссылки в [1]). Не исследованными остаются простейшие химические реакции, происходящие при столкновении электронов с молекулами, которые происходят, в основном, без образования промежуточных комплексов. Поэтому предлагается применить для описания всевозможных химических процессов более последовательный подход основанный на квантовой теории рассеяния в системе нескольких частиц [2], а для количественного описания использовать уравнения Фаддеева-Якубовского [3]. Эти уравнения позволят на основе единого формализма исследовать разнообразные химические реакции, происходящие как с образованием промежуточного комплекса так и без образование этого комплекса.

Представлены результаты расчетов различных химических реакций – таких как диссоциативное прилипание электрона к молекулам, $H+HF$, $H+DF$, $H+HCl$ и др.[2]

1.Грибов Л.А. От теории спектров к теории химических превращений. М., УРСС,2001; Никитин Е.Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М., Химия, 1970.

2.Позднеев С.А.Применение квантовой теории рассеяния для расчетов процессов в ядерной, атомной и молекулярной физике, Янус-К, 2004, 412 с.

3. Меркурьев С.П., Фаддеев Л.Д. Квантовая теория рассеяния для систем нескольких частиц, М.: Наука, 1985, 400 с.

**МЕТОД СЛУЧАЙНЫХ ЛЕСОВ В РЕШЕНИИ ЗАДАЧ QSAR НА ПРИМЕРЕ
РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ ТОКСИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ХИМИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ НА *TETRAHYMENA PYRIFORMIS*.**

П.Г. Полищук, А.Г. Артеменко, Е.Н. Муратов, В.Е. Кузьмин

*Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины,
Люстдорфская дорога 86, Одесса, 65080, Украина, +380-48-7662389,
e-mail: pavel_polishchuk@ukr.net*

Относительно новый статистический метод случайного леса можно отнести к одним из перспективных современных методов получения QSAR моделей. Данный подход обладает такими преимуществами как: устойчивость к «аутлаерам» («выбросам») и «шуму», присутствующих в обучающей выборке; возможность оценивать значимость каждого из дескрипторов, использованных при построении модели; исключительно быстрый процесс обучения модели; возможность оценить предсказательную способность модели с использованием внутренней оценки ошибки предсказания (out-of-bag error); отсутствие проблемы переобучения модели и др.

Описанный метод был реализован и протестирован на примере решения задачи токсического действия различных химических соединений на *Tetrahymena pyriformis*. Выборка насчитывала 1103 соединения, из них в обучающую выборку вошли 644 соединения, первая тестовая выборка содержала 349, вторая – 110 соединений. Используя для описания молекулярной структуры симплексное представление, были получены модели, которые по своим статистическим характеристикам были сравнимы или превосходили аналогичные консенсусные модели, известные в литературе, и в тоже время были получены со значительно меньшими затратами времени. Кроме того, модели, полученные на основе метода случайного леса с использованием симплексных дескрипторов, являются хорошо интерпретируемыми, так как позволяют определить факторы, ответственные за проявление исследуемыми соединениями токсического действия. Показана высокая адекватность значений прогноза для out-of-bag выборки, что может быть использовано для надежной оценки предсказательной способности получаемых методом случайного леса моделей. Все это свидетельствует о перспективности использования метода случайного леса для решения задач QSAR с использованием больших библиотек соединений.

ПРИМЕНЕНИЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ ДЛЯ БЕЗЭТАЛОННОГО АНАЛИЗА ГЕТЕРОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Потешный Д.И., Павлючко А.И.

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

Московский государственный строительный университет

Одним из перспективных путей развития безэталонных методов анализа является использование рассчитанных ИК спектров многоатомных соединений. Для этого необходимо, чтобы расчет с достаточной степенью точности предсказывал значения частот и абсолютных интенсивностей фундаментальных, обертоновых и составных полос поглощения.

В данной работе нами были проведены квантово-химические вычисления частот и абсолютных интенсивностей фундаментальных, обертоновых и составных полос поглощения для нескольких десятков органических соединений, содержащих гетероатомы (H, C, O, N, S, P, F, Cl, Br).

Было получено, что задача предсказания для этих соединений с достаточной степенью точности значений частот и интенсивностей полос поглощения требует использование "длинных" базисов, содержащих p, d, f, g функции и различных методов учета электронных корреляций. Наилучшие результаты были достигнуты при проведении квантово-химических вычислений с использованием срVQZ базиса в MP2 приближении. Использование более простых базисов и масштабирующих множителей, позволяющих подправлять значения вычисленных частот поглощения, затруднено, так как масштабирующие множители заранее неизвестны.

Проведенный нами расчет поглощения обертонов и составных частот в области от 100 до 4000 см⁻¹ показал, что они вносят ощутимый вклад (5 — 20%) в общее поглощение. Распределение этого вклада по спектру зависит от строения молекулы. Таким образом, безэталонный метод анализа веществ, основанный на квантово-химическом вычислении интенсивностей только фундаментальных полос поглощения, может иметь заметную погрешность.

Работа поддержана грантом РФФИ N 08-03-00630.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЯ

М.В. Пятыгина, Г.Р. Мингалеева

Исследовательский центр проблем энергетики КазНЦ РАН

В настоящее время для повышения эффективности использования угля в энергетических установках целесообразно использование смеси пиролизного и генераторного газов вместо прямого сжигания угольной пыли. Однако из-за различного влияния режимных параметров процесса термохимической переработки – температуры, давления, скорости нагрева, а также самого состава органической массы угля на образование целевых продуктов, необходимо исследование путей их образования. Органическую массу угля (ОМУ) по наличию в ней атомов O, S, N, а также C и H можно разделить на следующие группы соединений: углеводороды, кислородсодержащие, азотсодержащие и серосодержащие. При пиролизе на начальном этапе (120-300°C) происходит разложение на отдельные структурные фрагменты. При этом происходит разрыв связей C-H с выделением H₂, который участвует далее в формировании продуктов пиролиза – газа, жидких продуктов и коксового остатка. В работе была рассчитана энергия Гиббса реакций на основе аддитивной методики, заключающейся в разбиении модельных соединений, образующих ОМУ, на структурные фрагменты, каждому из которых соответствует свое значение эмпирических коэффициентов для определения теплоемкости, энтальпии и энтропии. На основе полученных значений определялась энергия Гиббса реакции разложения каждого модельного соединения. Получено, что кислородсодержащие соединения образуют производные толуола и нафталина, фенол и CO₂; азотсодержащие – дифенил, диметилстирол, 1,2,4-триметил-3-этилбутадиен-1,3, бензобутадиен-1, 4 и NH₃; серосодержащие – дибензил и H₂S. Разложение рассмотренных групп соединений с участием H₂ начинается с 550°C в результате отрыва функциональных групп и образования соединений с меньшей молекулярной массой. Расчеты также показывают, что продукты данных реакций не могут распадаться в интервале температур 300-550°C.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №08-08-00233а).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА АКТИВАЦИИ ПРОТЕИНКИНАЗЫ А I α (ПКА I α). АНАЛИЗ РОЛИ СТЭКИНГ-ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В

СВЯЗЫВАНИИ цАМФ РЕГУЛЯТОРНОЙ СУБЪЕДИНИЦЕЙ ПКА I α

О.Н. Рогачева¹, А.В. Попов¹, Е.В. Савватеева-Попова², Б.Ф. Щеголев²

¹Институт эволюционной физиологии и биохимии им. И. М. Сеченова РАН,

С.Петербург, ²Институт физиологии им. И.П. Павлова РАН, С.Петербург

С использованием программы докинга QUANTUM 3.3.0 и пакета квантово-химических программ Gaussian 03W (учет стэкинг-взаимодействий методом MP2/6-31G(d) SCRF=IPCM ($\epsilon=4.0$)) проанализированы цАМФ-индуцированная и спонтанная активация ПКА I α (ΔG оценены как -13.9 ± 5.3 и $+38.1 \pm 1.3$ кДж/моль, соответственно). Показано, что более выгодная агонист-индуцированная активация фермента обусловлена двумя процессами:

- (1) переходом регуляторной субъединицы киназы в термодинамически выгодную конформацию, реализующуюся только в присутствии лиганда ($\Delta G = -23.9 \pm 8.2$ кДж/моль). Указанный вклад является постоянной величиной для активации киназы с помощью любого агониста
- (2) повышением сродства цАМФ к связывающим сайтам ПКА I α после сопровождающего активацию киназы изменения конформации регуляторной субъединицы ($\Delta G = -28.1 \pm 9.7$ кДж/моль). Данный вклад зависит только от исследуемого агониста и, следовательно, в первом приближении определяет возможность различных лигандов быть эффективными активаторами ПКА I α . В работе разработан способ оценки указанного вклада.

Показано, что на заключительной стадии конформационных перестроек регуляторной субъединицы стэкинг-взаимодействие между аденином цАМФ и ароматической аминокислотой, входящей в состав цАМФ-связывающего сайта, реализуется только в А домене ($E = -20.1$ и $+19.3$ кДж/моль для А и В доменов, соответственно). Высказано предположение, что стэкинг-взаимодействие в В домене может играть важную роль на более ранних стадиях активации ПКА I α , понижая барьер конформационного перехода регуляторной субъединицы.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ СВЯЗИ «СТРУКТУРА-ТОКСИЧНОСТЬ»
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ
МЕТОДОВ ТЕОРИИ ГРАФОВ**

М. И. Скворцова, Ю. А. Любан

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, ИОХ РАН

Проблема моделирования связи между структурой и свойствами органических соединений является одной из важнейших математических задач современной теоретической химии. Найденные закономерности позволяют прогнозировать свойства химических соединений непосредственно по их структуре, минуя эксперимент, и могут быть использованы для целенаправленного поиска соединений с заданными свойствами. Одной из важных разновидностей биологической активности органических соединений, привлекающей внимание многих исследователей, является их токсичность [1].

В работе предложен и обоснован новый метод моделирования связи «структура-свойство» органических соединений в рамках статистического подхода, основанный на некоторых результатах спектральной теории графов [2,3]. Метод использован для построения корреляций «структура-токсичность» для некоторых видов токсичности и классов органических соединений. В ряде случаев проведено сравнение полученных моделей с моделями, построенными ранее для тех же данных другими методами, основанными на использовании квантовохимических параметров. Это сравнение показало, что предложенные модели являются более точными. Некоторые из полученных корреляций «структура-токсичность» использованы для компьютерного поиска соединений с заданными свойствами внутри рассматриваемого класса соединений.

- [1]. Дьячков П. Н. Квантовохимические расчеты в изучении механизма действия и токсичности чужеродных веществ//Итоги науки и техники. ВИНТИ. Сер. Токсикология. 1990. – т. 16. – 280 с.
- [2]. Скворцова М. И., Станкевич И. В. // Дискретная математика, 2004, т.16, вып. 4, с. 32-40.
- [3]. Skvortsova M. I., Stankevich I. V. // J. Mol. Struct. (THEOCHEM), 2005, v.719, p. 213-223.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СВЯЗИ МЕЖДУ СТРУКТУРОЙ И СВОЙСТВАМИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ АВТОМАТИЧЕСКОЙ ГЕНЕРАЦИИ ИНВАРИАНТОВ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ГРАФОВ

М. И. Скворцова,* В. А. Палюлин, Зефирова Н. С.****

*МИТХТ им. М.В. Ломоносова, ИОХ РАН; ** МГУ им. М.В. Ломоносова

Топологические индексы (инварианты молекулярных графов, представляющих химические структуры) находят широкое применение в различных областях теоретической и компьютерной химии: при построении математических моделей связи «структура-свойство», в задачах кодирования и упорядочивания химических структур, при определении количественных мер молекулярного подобия и т. д. [1,2].

В работе описан общий метод автоматического конструирования инвариантов графов различных типов и в любом заданном количестве. В соответствующем алгоритме реализовано моделирование действий человека, конструирующего инварианты графа для вышеуказанной задачи. Выбор элементарных действий из нескольких возможных вариантов в указанном выше алгоритме может происходить как случайным образом, так и определяться исследователем. Показано, что основные, известные из литературы инварианты молекулярных графов (топологические индексы) могут быть получены в рамках разработанной схемы. В то же время алгоритм позволяет получить принципиально новые пути построения инвариантов графов, в том числе и такие, которые практически не могут быть разработаны человеком «вручную». Предложенный метод конструирования инвариантов графов использован для построения моделей связи «структура-свойство» для физико-химических свойств и биологической активности органических соединений различных классов.

[1] М. И. Станкевич, И. В. Станкевич, Н. С. Зефирова. *Топологические индексы в органической химии.*// Успехи химии, 57 (1988), с. 337–366.

[2] R. Todeschini and V. Consonni, *Handbook of Molecular Descriptors*, Wiley–VCH, Weinheim, 2000.

**КВАЗИОДНОМЕРНЫЕ СИММЕТРИЧНЫЕ P,P'-ДИЗАМЕЩЁННЫЕ
ДИАРИЛПЕРФТОРПОЛИЕНЫ. РАСЧЁТЫ МО ЛКАО И МОДЕЛЬ
СВОБОДНОГО ЭЛЕКТРОНА.**

Д.М. Смекалкин, Е.Х. Озиева, В.М. Казакова, Е.А. Поленов

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

Были выполнены квантово-химические расчёты МО ЛКАО симметричных p,p'-дизамещённых диарилперфторполиенов $X-C_6H_4-(CF=CF)_n-C_6H_4-X$ где $X=H, OH, NH_2, CH_3, CF_3, OCH_3, OCF_3, N(CH_3)_2, N(CF_3)_2$ при $1 \leq n \leq 10$ методами: ОХФ (6-31G, ab initio) с полной оптимизацией геометрии (А), также со стандартной геометрией (Б), и с геометрией, оптимизированной по методу РМЗ (В).

Прогрессии уровней НСМО в разных гомологических рядах, вычисленные разными методами, хорошо согласуются и между собой, и с уровнями, вычисленными по простейшей модели одномерного потенциального «ящика» (ПЯ), и с экспериментальными потенциалами восстановления диарилперфторполиенов с цепями из звеньев $(-CF=CF-)$, и даже у фталоцианиновых красителей с цепями из этеновых звеньев $(-CH=CH-)$.

Сдвиги уровней НСМО в модели ПЯ и по данным расчётов РМЗ в рядах гомологов образуют линейные регрессии с очень высокими коэффициентами корреляции ($0.995 \leq R^2 \leq 0.997$). Перфторполиеновые цепи стереорегулярны. Плоскости соседних фрагментов $-CF=CF-$ повернуты в цепи друг относительно друга примерно на 30° , а через один гомолог совпадают.

Модель «свободного электрона» согласуется с расчётами РМЗ количественно. Она передаёт сдвиги уровней НСМО в рядах стереорегулярных неплоских цепей. Линейные корреляции между матричными элементами – сдвигами уровней НСМО в рядах очень хорошо соблюдаются в неэмпирических расчётах, но угловые коэффициенты корреляций заметно изменяются по сравнению с полуэмпирическими расчётами при высоких значениях R^2 .

Угловые коэффициенты корреляционных зависимостей между матричными элементами в рядах дизамещённых диарилперфторполиенов связаны с индексами реакционной способности заместителей, и их можно использовать при теоретическом моделировании природы корреляционных зависимостей.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕЛЕЙНОГО ЗАРЯДОВОГО ЭФФЕКТА ФТОРНОГО
СТВ НЕЭМПИРИЧЕСКИМИ РАСЧЁТАМИ ПОЛИЕНОВ С ОТКРЫТЫМИ
ОБОЛОЧКАМИ С CH_3 - И CF_3 -ГРУППАМИ НА КОНЦАХ. ЗАРЯДОВАЯ
ТРИАДА ОТ АНИОНА ДО КАТИОНА В ГОМОЛОГИЧЕСКОМ РЯДУ.**

Д.М. Смекалкин, Е.А. Поленов

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

Для теоретического исследования релейного зарядового эффекта (РЗЭ) СТВ с ядрами ^{19}F в CF_3 -группе удобны модельные ряды, построенные из открытых оболочек с зарядами (-1; 0; +1). В качестве таких систем подходят цепи полиенов с переменным числом звеньев с CF_3 -группами в концевых положениях. Ион-радикальные пары возможны лишь у цепей чётных, но нейтральные радикалы с нулевым зарядом – у нечётных. В протяжённых гомологических рядах отчётливо выражен РЗЭ.

Угловые функции Ферми-контактного СТВ с ядрами ^{19}F и ^1H в алкильных группах были изучены с помощью расчётов *ab initio* в гомологических рядах нейтральных радикалов (НР) ди- и тетразамещённых полиенов и перфторполиенов с нечётными цепями $\text{RR}'\text{C}(\text{CH})_{2k+1}\text{CRR}'\bullet$, $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{CF})_{2k+1}\text{C}(\text{CF}_3)_2\bullet$, пар анион-радикалов (АР) и катион-радикалов (КР) с чётными цепями $\text{RR}'\text{C}(\text{CH})_{2k}\text{CRR}'\bullet\pm$, $(\text{CF}_3)_2\text{C}(\text{CF})_{2k}\text{C}(\text{CF}_3)_2\bullet\pm$, где ($\text{R}, \text{R}' = \text{CF}_3, \text{H}$), ($\text{R}, \text{R}' = \text{CF}_3, \text{CH}_3$), ($\text{R}, \text{R}' = \text{CH}_3, \text{H}$). В изученных модельных рядах число звеньев в цепи полиена $0 \leq k \leq 9$.

Параметры угловых функций фторного СТВ связаны с зарядом частицы в триаде АР – НР – КР. Уровни НСМО, вычисленные разными методами, образуют прогрессии и согласуются, и между собой, и с уровнями, вычисленными с помощью простейшей модели потенциального «ящика» (ПЯ), и с экспериментальными потенциалами восстановления диарилперфторполиенов с цепями из звеньев ($-\text{CF}=\text{CF}-$), и молекул фталоцианинов - красителей с цепями из этеновых звеньев ($-\text{CH}=\text{CH}-$). Сдвиги уровней НСМО в модели ПЯ и по данным расчётов РМЗ в рядах гомологов совпадают с очень высокими коэффициентами корреляции ($0.995 \leq R^2 \leq 0.997$). Стереорегулярные цепи перфторполиенов неплоские.

Плоскости соседних фрагментов $-\text{CF}=\text{CF}-$ повернуты в цепи друг относительно друга примерно на 30° , а совпадают через один фрагмент.

ОРБИТАЛЬНАЯ ПРИРОДА РЕЛЕЙНОГО ЗАРЯДОВОГО ЭФФЕКТА ФЕРМИ-КОНТАКТНОГО СТВ С ЯДРАМИ ¹⁹F

Д.М. Смекалкин*, Е.А. Поленов*, Б.К. Новосадов**

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, ГЕОХИ им. В.И. Вернадского РАН***

Константа Ферми-контактного сверхтонкого взаимодействия с ядрами ¹⁹F во фрагментах •)C-CF₃ подчиняется зависимости $a^X = R \cdot \rho^\pi$, где ρ^π -спиновая заселённость атома •)C-, торсионный угловой фактор имеет вид $R = (V_0 + V_2 \cos^2 \vartheta)$. При изменении заряда радикала параметры (V₀; V₂) меняются скачками - релейным образом. Нами была изучена природа этой зависимости для ядер ¹⁹F.

В зарядовой триаде, включающей анион-радикал, нейтральный радикал, катион-радикал (АР-НР-КР) скачки вызваны тем, что контактная спиновая плотность на ядре ¹⁹F чувствительна к изменениям на периферии оболочки.

В схеме «сигнал-отклик» заряд экранирования может быть связан с функционалом энергии в цепи возмущений вида:

$$\rho_s(F) \leftarrow \zeta \leftarrow \varepsilon \leftarrow E \leftarrow \delta \leftarrow N_\pi,$$

где слева направо последовательно представлены контактная спиновая плотность, эффективный заряд ядра, уровень базисной АО, терм оболочки, электронная плотность на атоме F, число электронов на граничной МО.

Релейный эффект на ядре ¹⁹F состоит в том, что по сравнению с НР константа изотропного СТВ увеличена в АР и уменьшена в КР. Это прямое следствие электронного перераспределения: электронный избыток в АР (на восстановленной НСМО) и электронный дефицит в КР (на окисленной ВЗМО).

Знак релейного эффекта прослеживается при анализе адиабатических изменений эффективного заряда $\Delta\zeta$ ядра в радикальных фрагментах •)C-CF_nH_{3-n} ↔ •)C-CF_nH_{3-n} ↔ +•)C-CF_nH_{3-n} с помощью конечных разностей вида $[\Delta\zeta = (\partial\zeta/\partial q)\Delta q]$, которые воспроизводят схему образования знака при приращении эффективного заряда на ядре ¹⁹F:

$$\{\text{sign}[\Delta\zeta(^{19}\text{F})]\}_{\text{AP,HP,CP}} = [\text{sign}\zeta' \times \text{sign}(\varepsilon_n') \times \text{sign}(E') \times \text{sign}\delta_F'] \times \Delta N_{\text{AP,HP,CP}}^\pi = (-1) \times (+1) \times (-1) \times (+1) \times \Delta N_{\text{AP,HP,CP}}^\pi = +1; 0; -1.$$

Эта экспериментальная закономерность подтверждается и неэмпирически-ми, и полуэмпирическими квантово-химическими расчётами.

**РЕЛЕЙНЫЙ ЗАРЯДОВЫЙ ЭФФЕКТ ФЕРМИ-КОНТАКТНОГО СТВ
С ЯДРАМИ ¹⁹F В РАДИКАЛАХ И ИОН-РАДИКАЛАХ
ПАРАДИЗАМЕЩЁННЫХ ФЕНИЛЕНОВ**

Д.М. Смекалкин*, И.С. Чаусов*, Б.К. Новосадов, Е.А. Поленов***

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, ГЕОХИ им. В.И. Вернадского РАН***

В свободнорадикальном фрагменте $\bullet\text{C}-\text{CF}_3$ симметричный критерий чистой π -радикальной структуры нарушен из-за его неплоской геометрии, однако к эталонным π -радикалам наиболее близки трифторэтильный нейтральный радикал (НР) $\bullet\text{H}_2\text{C}-\text{CF}_3$ (I) и анион-радикалы (АР) тетракис(трифторметил)этена $\bullet\text{C}_2(\text{CF}_3)_4$ (II) и гексакис(трифторметил)бензола $\bullet\text{C}_6(\text{CF}_3)_6$ (III). π -Спиновые заселённости (ρ^π) радикального центра $\bullet\text{C}$ - вблизи CF_3 -группы предопределены топологией, не требуют расчётов, и равны 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{6}$, а константы СТВ в спектрах ЭПР соответственно равны $a^F = 30; 22.4; 7.64$ Э. Поэтому в формуле $a^F(\text{CF}_3) = \langle \text{R}(\text{CF}_3) \rangle \cdot \rho^\pi$ константы Ферми - контактного СТВ в НР I, АР II, III получаем значения параметра $\langle \text{R}(\text{CF}_3) \rangle = 30; 45; 45$ Э. В АР он в 1,5 раза больше, чем в НР. Мы назвали это релейный зарядовым эффектом (РЗЭ). Эксперименты с катион-радикалами (КР) с CF_3 -группой неизвестны, но их строение доступно для квантово-химического моделирования в ряду свободных радикалов с разными зарядами.

На основе расчётов B3LYP (6-31G) был изучен параметр $\langle \text{R}(\text{CF}_3) \rangle$ в гипотетическом ряду фрагментов: АР-НР-КР: $\bullet\text{C}-\text{CF}_3 \leftrightarrow \bullet\text{C}-\text{CF}_3 \leftrightarrow +\bullet\text{C}-\text{CF}_3$, подтверждены и РЗЭ, и эффект изоэлектронной инвариантности Ферми-контактного СТВ к замене одного атома F заместителями типа ОН, ОР в ароматических АР, НР, КР парадизамещённых фениленов, в которых один заместитель благодаря участию в сопряжении играет роль стабильного π -радикального центра, как-то:

$4\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{-R}^F\bullet$; $4\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{-R}^F\bullet$; $4\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{-R}^F\bullet+$, где $\text{R}^F = \text{CF}_n\text{H}_{3-n}$ ($0 \leq n \leq 3$); $\text{CF}_{n-1}\text{H}_{3-n}\text{OR}$ ($1 \leq n \leq 3$), $\text{R} = \text{H}, \text{R}^F$ ($0 \leq n \leq 3$); и $\text{X} = -\text{NO}_2\bullet$; $-\text{CN}\bullet$; $-\text{O}\bullet$; $-\text{CH}_2\bullet$; $-\text{C}(\text{CF}_3)_2\bullet$; $-\text{N}(\text{CH}_3)_2\bullet+$; $-\text{NH}_2\bullet+$. Множитель $\langle \text{R}(\text{CF}_3) \rangle$ уменьшается в триаде АР-НР-КР: в АР нитробензолов $4\text{-R}^F\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2\bullet$; цианбензолов $4\text{-R}^F\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CN}\bullet$, НР бензилов $4\text{-R}^F\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\bullet$, перфторкумилов $4\text{-R}^F\text{-C}_6\text{F}_4\text{-C}(\text{CF}_3)_2\bullet$, феноксилов $4\text{-R}^F\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O}\bullet$, КР диметиланилинов $4\text{-R}^F\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N}(\text{CH}_3)_2\bullet+$, анилинов $4\text{-R}^F\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2\bullet+$.

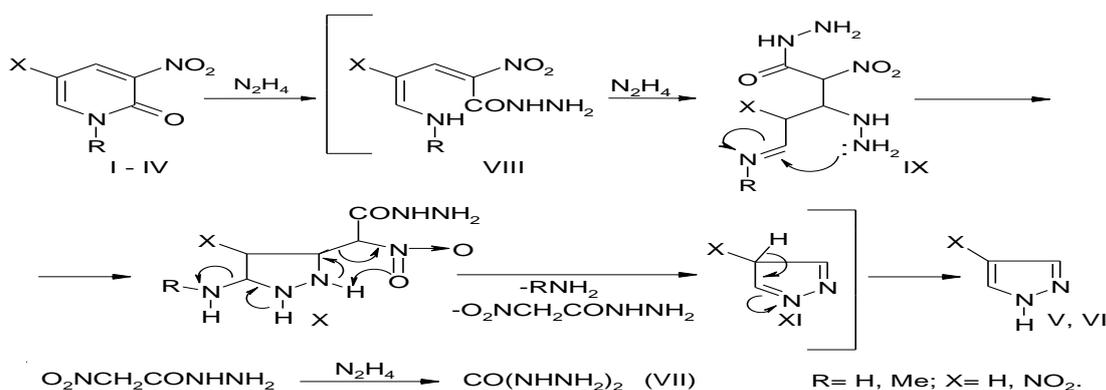
**МОДЕЛИРОВАНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО ПРОЦЕССА
ЦИКЛОПРЕВРАЩЕНИЯ МОНОЦИКЛИЧЕСКИХ 3-НИТРОПИРИДИН-2-
ОНОВ В УСЛОВИЯХ ГИДРАЗИНОЛИЗА**

Смоляр Н.Н., Ютилов Ю.М.

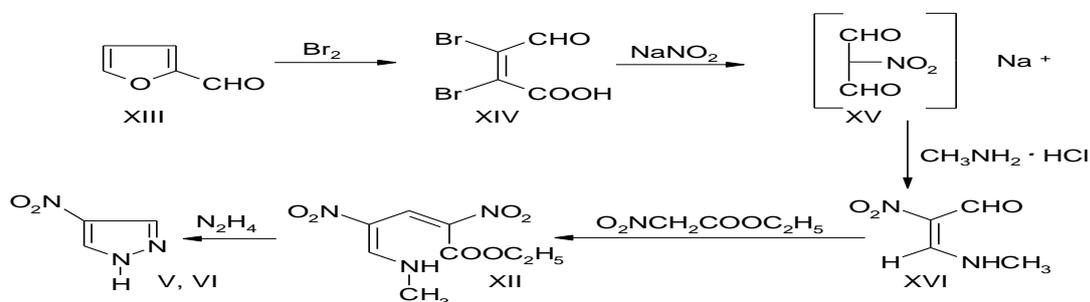
*Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко
Национальной академии наук Украины, Донецк*

Установлено, что взаимодействие 3-нитро- и 3,5-динитропиридин-2-онов и их N-метилпроизводных (I - IV) с гидразин-гидратом приводит к образованию пиразола (V), 4-нитропиразола (VI) и карбодигидазида (VII).

На основании экспериментальных данных предложена вероятная схема механизма протекания реакции циклопревращения нитропиридонов (I - IV).



Для подтверждения участия гипотетической структуры (VIII) в предложенном механизме циклопревращения использовали в качестве модельного соединения 4-(метиламино)-1,3-динитро-1-этоксикарбонил-1,3-диен (XII), синтез которого осуществлен по следующей схеме.



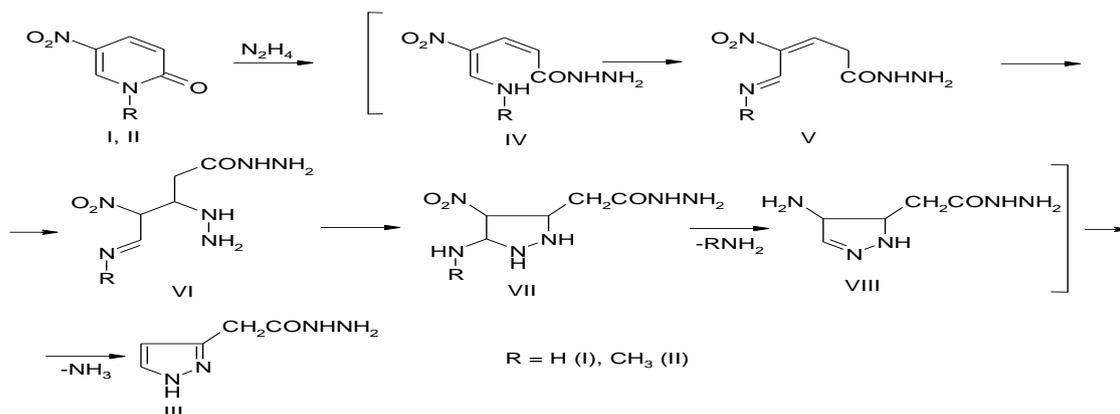
При нагревании модельного соединения (XII) с гидразин-гидратом в условиях, аналогичных циклопревращению нитропиридонов (I - IV), происходит образование только 4-нитропиразола (VI) и карбодигидазида (VII).

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

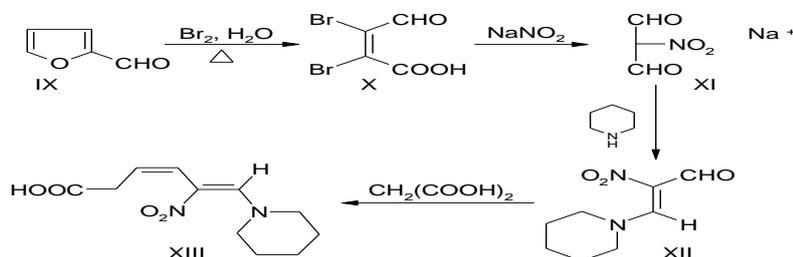
Смоляр Н.Н., Ютилов Ю.М.

*Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко
Национальной академии наук Украины, Донецк*

Нами обнаружено, что взаимодействие 5-нитропиридин-2-она (I) и его N-метильного производного (II) с гидразин-гидратом приводит к образованию гидразида пиразолил-3-уксусной кислоты (III). На основании экспериментальных данных предложена вероятная схема механизма циклопревращения нитропиридонов (I, II).



С целью доказательства участия гипотетической структуры (IV) в реакции циклопревращения использовали в качестве модельного соединения 1-карбокси-3-нитро-4-пиперидинобутadiен-1,3 (XIII), синтез которого осуществлен по схеме:



При нагревании модельного соединения (XIII) с гидразин-гидратом в условиях, аналогичных циклопревращению нитропиридинов (I, II), происходит образование гидразида пиразолил-3-уксусной кислоты (III).

**РАСЧЕТ МЕТОДОМ DFT/B3LYP СТРУКТУРЫ И СПЕКТРОВ КР
КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ Co, Ni, Zn, Pd, Pt С
ЭТИЛЕНОМ В ЦЕОЛИТЕ ZSM-5**

В. Н. Солкан

ИОХ РАН, Москва

Впервые предложено использовать в качестве спектрального критерия химической активации адсорбированных молекул на вне решеточных катионах металлов в каналах цеолитов интенсивности полос в КР спектрах. В качестве объекта исследования был выбран этилен и проведены расчеты методом функционала плотности DFT/B3LYP/SDD структуры его комплексов с различными переходными металлами Co, Ni, Zn, Pd и Pt в большом канале цеолита ZSM-5 с использованием модельного кластера T7, вырезанного из решетки цеолита. Показано, что интенсивности некоторых полос КР спектров адсорбированной молекулы этилена ($C=C$ и CH_2) можно использовать в качестве спектрального критерия химической активации на вне решеточных катионах металлов в цеолитах. Точность расчетов интенсивностей полос КР спектров методом DFT/B3LYP протестирована вычислениями интенсивностей линий КР этилена и монозамещенных этиленов $R-CH=CH_2$ с различными электронно-донорными и электронно-акцепторными заместителями ($R = -CH_3, -CH=CH_2, -CH=CH-CH=CH_2, -CN, -NO_2, -OH, -NH_2$) в зависимости от длины волны монохроматического облучения и полноты использованного базиса. При проведении расчетов интенсивностей полос в КР спектрах была использована программа Gaussian 03. Работа выполнена при поддержке Программы ОХНМ РАН 1-ОХНМ.

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ
ДИОКСИДА СЕРЫ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ В
ФТОРСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЕ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ**

В. Н. Солкан

ИОХ РАН, Москва

Теоретически рассмотрены возможные механизмы окисления диоксида серы молекулярным кислородом в триплетном (T) и синглетном (S) состояниях во фторсульфоновой кислоте при комнатной температуре. Методами MP2 и DFT/B3LYP изучены поверхности потенциальной энергии (ППЭ) для объединенных молекулярных систем ($\text{SO}_2+\text{OOH}(+)$) и ($2 \text{SO}_2+\text{OOH}(+)$) в T и S состояниях и найден ряд реакционноспособных интермедиатов. Исследование ППЭ указанных интермедиатов в синглетном состоянии позволило определить координаты реакций, в результате которых образуются соединения, содержащие атомы S(+6). Установлено протекание каскадных реакций с участием протонированных форм реагентов, приводящих к образованию SO_3 . Неэмпирическим методом MP2 вычислены термодинамические и активационные параметры для элементарных стадий реакции окисления SO_2 молекулярным кислородом во фторсульфоновой кислоте при $T=298$ К. Рассмотрены альтернативные маршруты реакции окисления молекулярным кислородом диоксида серы в кислоте FSO_3H с участием протонированной формы $\text{SO}_2\text{H}(+)$ и катион-радикала SO_2 . В результате анализа соответствующих ППЭ найдены реакционноспособные интермедиаты, дальнейшее взаимодействие которых с молекулами SO_2 приводит к образованию SO_3 и $\text{SO}_3\text{H}(+)$. Обсуждены механизмы генерации пероксильного радикала и катион-радикала SO_2 в кислоте FSO_3H . Методами DFT/B3LYP и MP2 также был исследован процесс образования протонированных форм молекулярного кислорода в T и S состояниях в FSO_3H и изучено влияние комплексообразования с одной и двумя молекулами CF_4 на их стабилизацию. Показано, что стабильными являются только комплексы в синглетном состоянии ($\text{CF}_4\cdot\cdot\text{OOH}(+)$) и ($\text{CF}_4\cdot\cdot\text{OOH}(+)\cdot\cdot\text{CF}_4$).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 08-03-00388-а) и Программы ОХНМ РАН 1-ОХНМ.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СПЕКТРОВ ДИСПЕРСНОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ СТИЛЬБЕНА- H_{12} И СТИЛЬБЕНА- D_{12} ПАРАМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Соловьев А.Н., Баранов В.И., Павлючко А. И.

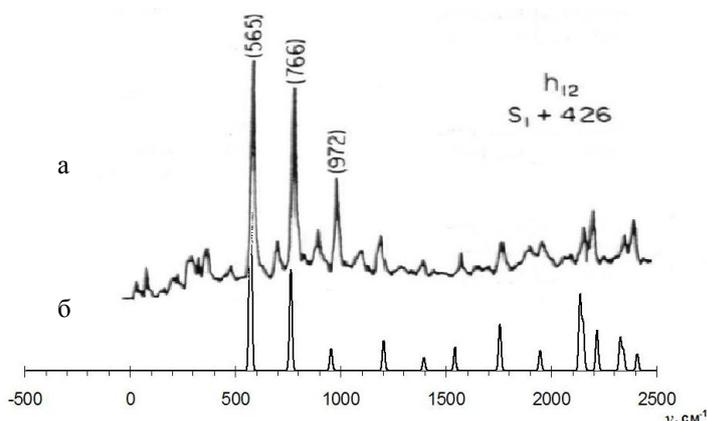
Смоленская государственная сельскохозяйственная академия

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

Московский государственный строительный университет

В рамках второго приближения параметрического метода проведен расчет структуры спектров флуоресценции при резонансном возбуждении в области вибронных уровней энергии первого возбужденного электронного состояния молекул стильбена- h_{12} и стильбена- d_{12} . Геометрия и параметры потенциальной функции молекул в основном состоянии были вычислены квантово-химически с использованием ВЗLYP/6-311G(3df,3pd) базиса. Модели хорошо отражают структуру молекул и частоты колебаний, особенно в области низких частот, которые играют важную роль в рассматриваемых спектрах.

Система параметров второго приближения, включающая в себя параметры СС связей и углов ССС и ССН, обеспечивает количественное согласие



Экспериментальный (а) и рассчитанный (б) спектры флуоресценции стильбена- h_{12} при резонансном возбуждении вибронной полосы $S_1+426\text{ см}^{-1}$

теоретических спектров дисперсной флуоресценции с экспериментальными. Параметризация носит достаточно полный характер и позволяет моделировать на количественном уровне колебательную структуру спектров такого типа.

В спектрах дисперсной флуоресценции исследованных молекул проявляются колебания основного электронного состояния. Вычисленные спектры количественно отражают изменения, происходящие в экспериментальных спектрах при дейтерировании.

БИРАДИКАЛЬНОЕ НАПРАВЛЕНИЕ РЕАКЦИИ НИТРОЗООКСИДОВ С ОЛЕФИНАМИ

Талипов М.Р., Хурсан С.Л., Сафиуллин Р.Л.

Институт органической химии УНЦ РАН, г. Уфа

Нитрозооксиды – соединения вида R-N-O-O – образуются при взаимодействии триплетных нитренов с молекулярным кислородом. Одной из реакций с участием нитрозооксидов является фотоокисление азидов, в которой RNOO играет ключевую роль в образовании продуктов – нитро- и нитрозосоединений. Известно, что ароматические нитрозооксиды ArNOO с высокой константой скорости реагируют с олефинами. На настоящий момент механизм этой реакции неясен, в частности, остается открытым вопрос о возможности бирадикального направления этой реакции. Данная работа посвящена *ab initio* исследованию этого канала.

Таблица. Энергетические характеристики (изменение энтальпии активации/тепловой эффект, кДж/моль) возможных направлений реакции нитрозооксида с олефинами, CASPT2//CASSCF(10;9)/6-311G(d)

Направление реакции	C ₂ H ₄ + X-HNOO [*]		C ₂ F ₄ + X-HNOO	
	<i>цис</i> -	<i>транс</i> -	<i>цис</i> -	<i>транс</i> -
(3+2)-циклоприсоединение	30.1/-184.5	20.8/-205.5	28.8/-321.0	39.3/-274.2
$\cdot\text{OON}(\text{H})\text{-CR}_2\text{-CR}_2\cdot$	93.1/69.3	58.5/52.6	34.7/-32.0	54.4/-17.7
$\cdot\text{HNOO-CR}_2\text{-CR}_2\cdot$	107.7/89.0	85.3/69.1	52.4/-22.4	60.5/-26.3

* X – изомерная форма нитрозооксида

В случае как этилена, так и перфторэтилена наиболее предпочтительным оказалось циклоприсоединение. Тем не менее, при переходе к перфторэтилену резко уменьшились активационные барьеры бирадикального направления реакции. Сравнивая возможности бирадикального взаимодействия, можно отметить, что алкены более доступны для атаки N-атомом HNOO.

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

СТРУКТУРА МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ, ПРИСУТСТВУЮЩИХ В РАСТВОРАХ HF–ДМФА

Е. Г. Тараканова, Г. В. Юхневич

*Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической
химии им. Н. С. Курнакова РАН*

Методом функционала плотности (B3LYP/6-31++G(d,p)) рассчитаны оптимальные конфигурации и частоты колебаний ряда молекулярных комплексов $(\text{HF})_m \cdot (\text{ДМФА})_n$ ($m = 1 - 8$, $n = 1 - 2$) различной топологии. Изучены их относительная устойчивость и особенности строения, выявлены тенденции комплексообразования в системе HF–ДМФА.

Для однозначного определения структуры каждого из гетероассоциатов, образующихся в растворах HF в диметилформамиде, экспериментальные значения частот его колебаний ν_{HF} и их взаимное расположение были сопоставлены с соответствующими характеристиками рассчитанных спектров комплексов состава 1 : 1, 2 : 2, 4 : 1 и 8 : 2. При этом было учтено, что обе сравниваемые частоты – экспериментальная и вычисленная – в ряде случаев могут быть найдены с большой погрешностью (достигающей $100\text{--}120\text{ см}^{-1}$ и $200\text{--}250\text{ см}^{-1}$ соответственно). Для повышения достоверности выводов, получаемых при соотнесении рассчитанных и измеренных спектров гетероассоциатов со стехиометрическим соотношением молекул 4 : 1, были проанализированы среднеквадратичные отклонения вычисленных частот от экспериментальных, центры тяжести спектров валентных колебаний HF в комплексах разного состава и строения и взаимное расположение полос колебаний ν_{HF} .

В результате было установлено, что в растворах HF в диметилформамиде образуются наиболее устойчивые среди комплексов с одинаковым стехиометрическим соотношением молекул ассоциаты: циклический гетеротетрамер $(\text{HF})_2 \cdot (\text{ДМФА})_2$ (с симметрией C_{2h}) и сформированный на его основе за счет присоединения двух фрагментов $(\text{HF})_3$ комплекс $(\text{HF})_8 \cdot (\text{ДМФА})_2$.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда
фундаментальных исследований (проект № 07-03-00329).*

ВЛИЯНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО АДЕНИНА

Г.Н. Тен*, В.В. Нечаев*, Н.Б. Зотов**, В.И. Баранов***

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

**Саратовский государственный медицинский университет

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

В данной работе ставится и решается задача интерпретации экспериментальных колебательных (ИК и КР) спектров поликристаллического Ade, при этом для учёта межмолекулярного взаимодействия в качестве модели берётся ячейка кристалла, состоящая из четырёх водородно-связанных молекул Ade-N₉H (рис. 1).

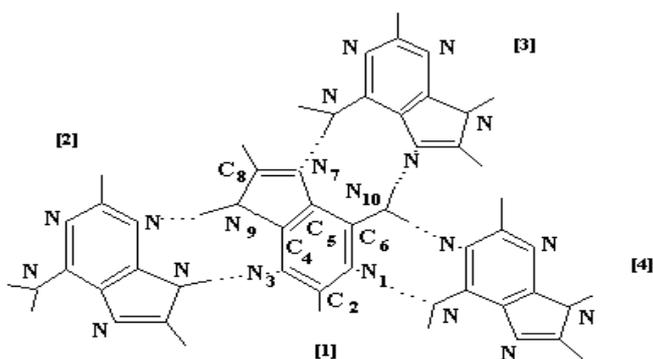


Рис. 1. Молекулярная модель тетрамера с обозначением молекул (1), (2), (3), (4) и нумерацией атомов для Ade-N₉H (1)

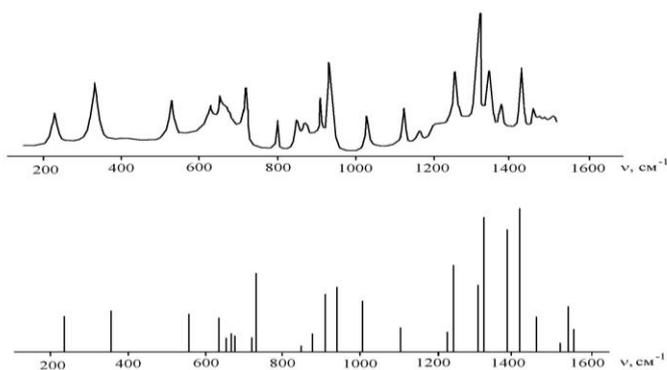


Рис. 2. Экспериментальный (вверху) и вычисленный (внизу) ИК спектры поликристаллического аденина

Получено хорошее согласие вычисленных колебательных спектров молекулярной модели с экспериментальными спектрами поглощения (рис. 2) поликристаллического Ade. Выполненный анализ нормальных колебаний позволяет выяснить возможности используемого модельного подхода при интерпретации спектров сложных молекулярных систем с учётом водородных связей и при решении задач определения таутомерного состава ОНК в конденсированных состояниях.

ВЛИЯНИЕ ЦИС И ТРАНС ИЗОМЕРИИ НА СТРУКТУРУ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ТАУТОМЕРОВ УРАЦИЛА

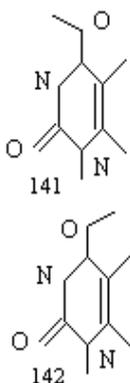
Г.Н. Тен*, В.В. Нечаев*, Р.С. Щербаков*, В.И. Баранов**

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

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

Проведён расчёт и анализ колебательных спектров двенадцати таутомерных форм урацила, а также рассмотрено влияние цис и транс изомерии на структуру и колебательные спектры 2-оксо,4-гидрокси, 2-гидрокси,4-оксо и 2,4-гидрокси таутомеров урацила. Расчет проводился методом DFT в приближении B3LYP/6-311+G(d,p).

Наиболее значительные изменения геометрических параметров при переходе от цис и транс изомерам происходят в области молекулярного фрагмента СОН – максимальное увеличение длины связи СО составляет $\sim 0.02 \text{ \AA}$, а уменьшение валентного угла СОН – ~ 8 град.



Молекулярные структуры цис (141) и транс (142) 2-оксо,4-гидрокси таутомера урацила

Анализ колебательных спектров показал, что транс изомерия приводит к понижению частот неплоских $\rho(\text{NH})$, $\rho(\text{OH})$ и валентных колебаний $\nu(\text{NH})$, $\nu(\text{OH})$ по сравнению с цис изомерами. Исключение составляет транс изомер 2-оксо,4-гидрокси таутомера (рис.), для которого частота валентного колебания $\nu(\text{O}_1\text{H})$, напротив, повышается на 83 см^{-1} . Интенсивности полос поглощения $\rho(\text{OH})$ уменьшаются, а интенсивности полос поглощения $\rho(\text{NH})$ увеличиваются также для всех таутомеров урацила при переходе от цис к транс изомерам, кроме цис и транс изомеров 2-гидрокси,4-оксо таутомера урацила.

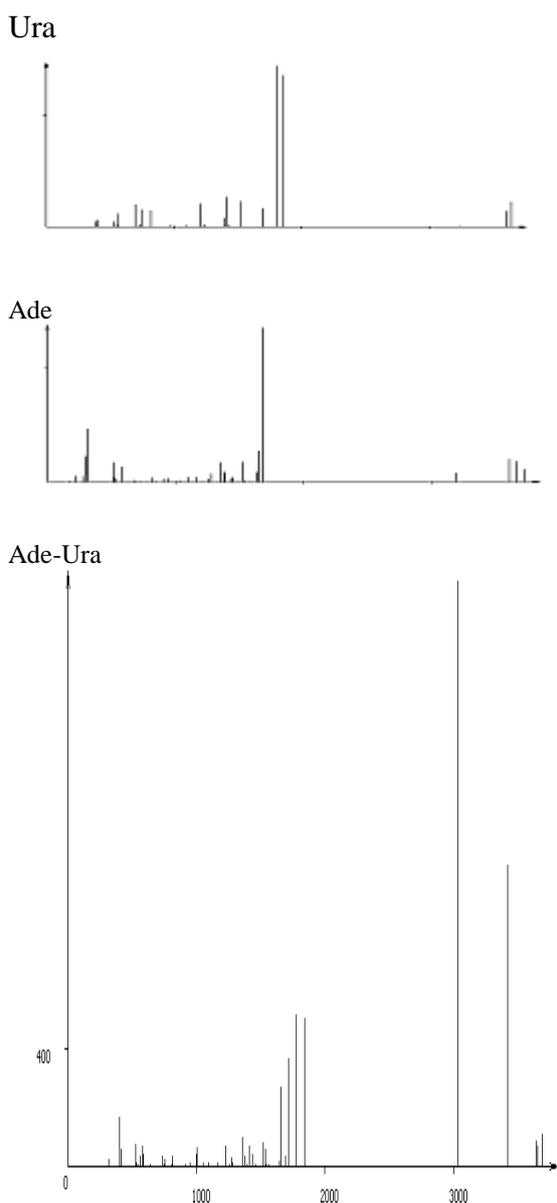
Расчёт колебательных спектров таутомеров урацила позволил определить таутомерный состав и провести интерпретацию экспериментальных электронно-колебательных спектров флуоресценции урацила.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ НА КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ КОМПЛЕМЕНТАРНОЙ ПАРЫ АДЕНИН-УРАЦИЛ

Г.Н. Тен*, В.В. Нечаев*, Н.А. Панкратов*, В.И. Баранов**

*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

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



В данной работе рассмотрено влияние водородных связей на колебательный спектр комплементарной пары Ade-Ura. Было найдено, что частоты колебаний связей, участвующих в образовании водородных связей $(\text{Ura})\text{O}_{10}\dots\text{N}_{14}(\text{Ade})$ и $(\text{Ura})\text{H}_9\dots\text{N}_1(\text{Ade})$, смещаются в область более высоких частот. Эти смещения являются одной из причин смешения колебаний Ura и Ade в колебательном спектре Ade-Ura (всего смешиваются 17 колебаний ОНК). В результате этого в колебательном спектре пары «появляется» пять «новых» полос поглощения по сравнению со спектрами ОНК – это колебательные полосы с частотами 741, 994, 1002, 1555 и 1710 см^{-1} , последняя из которых имеет очень сильную интенсивность. «Появление» или «исчезновение» этих поглощения может служить критерием образования или разрыва определённого типа водородной связи в паре Ade-Ura.

π -СОПРЯЖЕННЫЕ СИСТЕМЫ В МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ И ИХ ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА

О.Б.Томилин*, И.В.Станкевич, Е.Е.Мурюмин*, Н.П.Сыркина***

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

***Институт элементоорганических соединений РАН*

В настоящей работе обсуждаются несколько вариантов модификации одностенных углеродных нанотрубок (ОСУНТ), образующихся в результате регулярной хемосорбции атомов фтора на поверхностях нанотрубок. В качестве моделей нанотрубок использовались фрагменты ОСУНТ конечной протяженности с индексами хиральности $(n,0)$ $n = 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 14, 15$ и (n,n) $n = 3, 4, 5, 6$. Общее число атомов углерода в ОСУНТ лежит в интервале 120 – 360. Все расчеты проводились в рамках полуэмпирического метода РМЗ. Показано, что модификация приводит к пространственной деформации ОСУНТ. Их поперечные сечения становятся подобными сечениям призм, на гранях которых располагаются протяженные изолированные квазиодномерные сопряженные углеродные подсистемы (треки) различного строения. Установлено, что электронные характеристики модифицированных ОСУНТ при достижении достаточно высокой степени уплощения выделяемых углеродных треков в значительной степени совпадают с электронными характеристиками родственных им молекулярных углеводородных аналогов (таких как цис-полиены, полифенилены, поли(периацены) или полифенантрены).

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ВЫРОЖДЕННЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ: S-ГРАФЫ ЭКСТРИНСИВНО И ИНТРИНСИВНО ВЫРОЖДЕННЫХ ПЕРЕГРУППИРОВОК

С.С. Трач*, М.С. Молчанова***, Н.С. Зефирова*

*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, кафедра органической химии

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

До настоящего времени основным инструментом исследования многократно вырожденных превращений являлись их реакционные графы (R-графы); эти графы, однако, не предоставляют никакой информации о структурных изменениях в ходе рассматриваемых реакций. В докладе вводится понятие суперпозиционных, или S-графов; помеченные вершины и ребра этих графов отвечают всем тем атомам и связям, которые принимают участие хотя бы в одном из процессов, обеспечивающих (кратное) вырождение. Величины числовых меток в новых графах определяются усредненными значениями зарядов (или символов неспаренного электрона) и кратностей связей, что и дает возможность ввести на их основе глобальные характеристики вырожденных процессов (т.н. индексы вырождения). Снятие меток в S-графах приводит к графам топологии, которые могут быть далее использованы для нахождения списков уравнений, отвечающих всем аналогам исходного вырожденного процесса. В случае, если все вершины графов топологии суть реакционные центры (это интринсивное вырождение), кратность вырождения возможна лишь в случае семирегулярных и иррегулярных превращений. Напротив, в случае экстринсивного вырождения графы топологии обязательно содержат ребра, отвечающие неизменяемым в ходе реакции связям; эти связи либо формируют цикловую структуру перегруппировывающихся частиц, либо входят в состав мигрирующих заместителей. Рассмотренные понятия иллюстрируются в докладе примерами гипотетических интринсивных и реальных экстринсивных многократно вырожденных перегруппировок.

ПОЛИНОМИАЛЬНЫЙ АЛГОРИТМ ТЕСТИРОВАНИЯ ГРАФОВ НА ИЗОМОРФИЗМ

М.И.Трофимов

Ранее нами был предложен [1] рекурсивный алгоритм для тестирования молекулярных графов (МГ) на изоморфизм и приведено математическое доказательство его корректности. Испытания на выборках общим объемом 95 миллионов МГ показали его высокую эффективность и практическую значимость для решения как общих, так и специальных задач компьютерной химии (КХ). При этом мы отметили трудности теоретической оценки вычислительной сложности (ВС) данного алгоритма. Алгоритм вызвал интерес как у химиков, так и в математических кругах, непосредственно не связанных с КХ, было заявлено, что этот алгоритм имеет полиномиальную ВС [2]. В то же время на основе выявленных в ходе дальнейших исследований свойств алгоритма мы создали его итерационную версию, позволяющую дать строгую теоретическую оценку ВС $O(n^4)$, где n – число вершин графа. Версия не содержит ограничений на классы графов и, таким образом, полученный результат имеет высокую важность не только для КХ, но и для фундаментальной математики. Подробное описание и доказательства математических аспектов этого исследования в настоящее время направлено в печать [3]. Особо следует отметить, что полученные результаты свидетельствуют об уникальных возможностях использованных в алгоритме весов вершин – индексах электроотрицательности, отражающих как структуру (топологию), так и состав химического соединения. Положенный в основу метода принцип отказа от полного выравнивания электроотрицательностей Сандерсона отмечен в монографии [4].

1. М.И. Трофимов, Е. А. Смоленский, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2005, С. 2166.
2. R. Czerwinski, *A Polynomial Time Algorithm for Graph Isomorphism*, February 2, 2008. Препринт. <http://arxiv.org/abs/0711.2010v4>
3. М.И. Трофимов, *The Properties and Analysis of Modifications of One Effective Algorithm for Graph Isomorphism Testing*, в печати.
4. С.С. Бацанов, *Структурная химия. Факты и зависимости*, М.: Диалог-МГУ, 2000, С. 273.

РЕГУЛЯРНЫЕ ГРАФЫ В КАЧЕСТВЕ ТЕСТОВЫХ МОДЕЛЕЙ

М.И.Трофимов

Регулярные графы (РГ) считаются наиболее трудными для многих алгоритмов работы с графами, в том числе и для алгоритмов изоморфизма графов (АИГ). Экспериментальное обоснование этого мнения было предложено нами ранее [1]. В данном докладе приводится теоретическое обоснование. Для простого классического АИГ с возвратом, тестирующего только пары вершин испытываемых графов (в общем случае графы могут содержать петли, то есть ребра вида (i,i)) с одинаковыми степенями вершин, можно сделать следующие утверждения. Если все вершины графа имеют разные степени, вычислительная сложность может быть оценена как $n!$, где n – число вершин графа. Если все вершины графа имеют равные степени (случай РГ), вычислительная сложность может быть оценена как $n!$. Если k вершин графа имеют степень $deg(k)$, а остальные вершины степень $deg(n-k)$, тогда оценка вычислительной сложности будет $k!(n-k)!$. И если k вершин графа имеют степень $deg(k)$, m вершин имеют степень $deg(m)$, ..., i вершин имеют степень $deg(i)$, то оценка сложности будет $k!m!...i!(n-k-m-...-i)!$. Так как $n! > k!(n-k)! > ... > k!m!...i!(n-k-m-...-i)!$, то случай РГ будет наиболее трудным. Таким образом, интуитивный выбор многих исследователей, выбирающих РГ в качестве тестовых моделей для испытания своих алгоритмов, имеет теоретическое обоснование. Стоит отметить, что, как показали обсуждения в ряде конференций по теории графов и ее приложениям, обоснованность выбора РГ в качестве испытательной модели зачастую подвергается сомнению, несмотря на то, что во многих предметных областях и, в частности, в органической химии РГ играют особую роль.

1. М.И. Трофимов, Е. А. Смоленский, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2005, С. 2166.

УЛУЧШЕННЫЙ АЛГОРИТМ ФЛОЙДА ДЛЯ РАБОТЫ С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ГРАФАМИ

М.И.Трофимов

Вычислительная сложность широко известного алгоритма Флойда для вычисления матрицы расстояний графа оценивается как $O(n^3)$, где n – число вершин графа. Этот алгоритм находит широкое применение в компьютерной химии, в частности, для расчета таких популярных топологических индексов, как индекс Винера. Учет симметрии матрицы смежности молекулярного графа позволяет уменьшить вычислительную сложность данного алгоритма более чем вдвое. Рассмотрены меры, позволяющие обеспечить эффективную реализацию алгоритма. Особое внимание уделяется также многопоточной реализации на многоядерных процессорах Intel, которая была представлена нами в одном из туров международного конкурса Intel Threading Challenge 2007-2008.

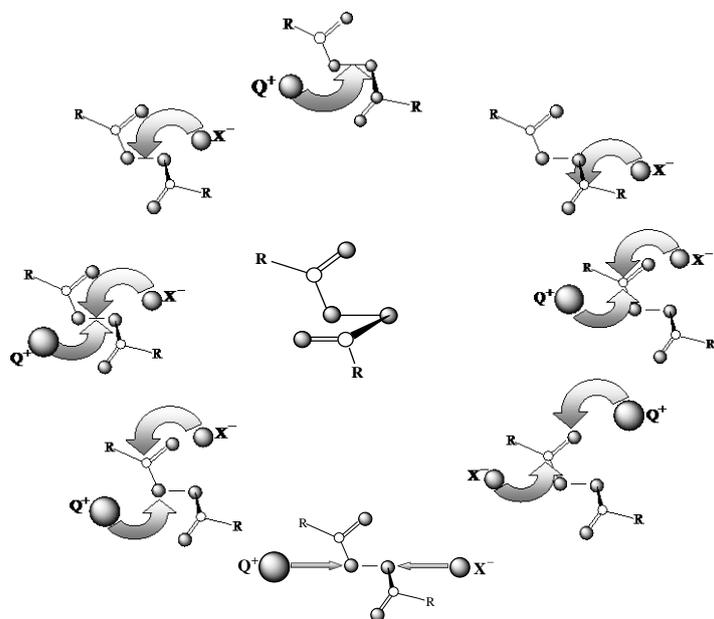
МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КОМПЛЕКСОВ ОРГАНИЧЕСКИЙ ПЕРОКСИД - ОНИЕВАЯ СОЛЬ

Н.А. Туровский, Е.Н. Пастернак, Е.В. Ракша, Н.А. Голубицкая, А.В. Ракша,
И.А. Опейда¹

Донецкий национальный университет, Украина;

¹Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН
Украины

Кинетически и методом ЯМР-спектроскопии показано образование комплекса в реакции распада органических пероксидов, активированного ониевыми солями (QX). На уровне DFT UBHandHLYP теории исследовано дизайн реакционно-активных комплексов пероксид-катализатор. Ключевым



фактором активации пероксидной связи ониевыми солями являются конформационные изменения структуры пероксида в процессе молекулярного докинга ROOR и $Q^+ \dots solv \dots X^-$. Переходное состояние радикально-парного распада реакционно-активного комплекса $Q^+ \dots RO \cdots OR \dots X^-$ является структурным ана-

логом его исходной формы. Энтальпия активации реакции распада комплексов $Q^+ \dots ROOR \dots X^-$ увеличивается в ряду катионов: $Et_4N^+ \dots ROOR \dots Br^- < Pr_4N^+ \dots ROOR \dots Br^- < Bu_4N^+ \dots ROOR \dots Br^-$. Наблюдается линейная зависимость между экспериментальными и рассчитанными активационными параметрами реакции распада пероксидного комплекса с галогенидами тетраалкиламмония. Обосновывается супрамолекулярный радикальный диссоциативно-рекомбинационный механизм распада пероксидных инициаторов в присутствии QX.

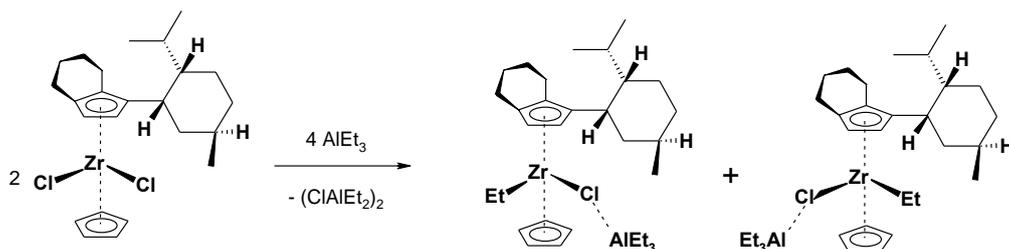
СТЕРЕОСПЕЦИФИЧНОСТЬ МЕЖЛИГАНДНОГО ОБМЕНА В СИСТЕМЕ Cp'ZrCl₂ – AlEt₃: ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ DFT

**Т. В. Тюмкина¹, Е. Ю. Панкратьев¹, Л. В. Парфёнова¹, Т. В. Берестова¹,
А. Т. Юлдашбаев¹, Л. М. Халилов¹, С. Л. Хурсан²**

¹ Институт нефтехимии и катализа РАН, 450075, Уфа, Проспект Октября, 141

² Институт органической химии УНЦ РАН, 450054, Уфа, Проспект Октября, 71

Хемоселективность реакции алюминийорганических соединений (АОС) с олефинами может определяться размером π-лиганда в составе циркониевого катализатора. Например, применение катализаторов с объемными заместителями позволяет направлять процесс по пути карбометаллирования [1]. Более того, наличие оптически активного заместителя в лиганде способствует энантио-селективному протеканию процесса. С целью изучения механизма этого явления на первом этапе нами изучен межлигандный обмен в системе Cp'ZrCl₂ – AlEt₃ (Cp'= 1-неоментил-4,5,6,7-тетрагидроинденил).



Для определения детального механизма данного процесса мы провели сканирование ППЭ реакции с учётом четырёх возможных путей подхода АОС (приближение PBE/3z, ПРИРОДА-06, T= 298 К). В результате найден набор стационарных точек на поверхности ППЭ реакции для изучаемых маршрутов. При сравнении активационных барьеров различных путей оказалось, что наименьшее значение Eакт имеют пути подхода АОС с внутренней стороны атома хлора, разница между ними незначительна (1.3 ккал/моль). Таким образом, введение объёмного заместителя в лигандное окружение циркония не создаёт стерических препятствий, приводящих к созданию хирального центра на атоме циркония. Это подтверждается экспериментальными данными: выход стереоизомеров в реакции одинаков.

[1] Kondakov D. Y., Negishi E.-i. // JACS, 1996, V. 118, PP. 1577 - 1578

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-03-97010).

QSAR МОДЕЛИРОВАНИЕ ИНГИБИТОРОВ КАСПАЗ.

И.Г. Цыганкова, С.М. Женодарова

Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН

Нарушения процесса апоптоза (программируемой клеточной гибели) могут быть причиной различных заболеваний, таких как инфаркт миокарда, инсульт, нейродегенеративные заболевания, а также рак. Поэтому большое внимание исследователей привлекает конструирование лекарственных препаратов, способных влиять на апоптоз (индуцировать или блокировать его). При этом терапевтическими мишенями могут быть каспазы - ферменты, непосредственно участвующие в апоптозе. Расчетные оценки активности низкомолекулярных ингибиторов каспаз позволяют проводить предварительный отбор соединений-претендентов и направлять поиск новых лекарственных препаратов. Целью настоящей работы было получение оценок ингибиторной активности ряда производных изатина на основе корреляционного соотношения структура-активность, полученного с использованием фрагментных дескрипторов молекулярной структуры. Фрагментами разного типа были различные атомы (кроме атомов водорода), составляющие молекулу ингибитора. В качестве дескрипторов молекулярной структуры были использованы числа фрагментов разного типа, а также пар фрагментов, разделенных цепочками химических связей различной длины. Такое представление молекулярной структуры позволяет получать наглядные корреляционные соотношения структура – активность и делать прогноз изменения активности при модификации молекулярной структуры ингибиторов. Для изучаемого набора соединений было рассчитано всего 2872 фрагментных дескриптора, из которых отбирались переменные для корреляционных моделей. Разработанный алгоритм отбора переменных с использованием пошаговой регрессии позволил получить 11 простых корреляционных моделей (число переменных в модели – не более 8, стандартное отклонение полученных оценок активности от экспериментальных значений – не более 0.3 в логарифмических единицах. Анализ частоты встречаемости в моделях вкладов соответствующих фрагментов позволил выявить роль отдельных элементов молекулярной структуры.

**КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ,
СТАБИЛЬНОСТИ И СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
ИНТЕРМЕДИАТОВ 3d-МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ С ЭТИЛЕНОМ,
АЦЕТИЛЕНОМ И МОЛЕКУЛЯРНЫМ ВОДОРОДОМ.**

О. П. Чаркин^б, Н. М. Клименко^а, А. В. Макаров^а

^а *Институт проблем химической физики РАН.*

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

В рамках метода функционала плотности (B3LYP/6-31G) проведены расчеты относительных энергий, частот нормальных колебаний, распределения спиновой и электронной плотностей для комплексов металлопорфиринов 3d-металлов $M(P) \cdot L$ ($P=C_{20}H_{12}N_4$) с π -лигандами ($L = C_2H_4, C_2H_2$), и μ -комплексов с молекулярным водородом ($L = H_2$). Найдено, что π -комплексы металлов начала и середины 3d-периода предпочитают состояния с промежуточной мультиплетностью. Все они стабильны к распаду на $M(P) + L$ без изменения спина с энергиями $\sim 10 - 30$ ккал/моль, и мало (или не) стабильны к распаду на основные состояния продуктов (с переходом на терм с другой мультиплетностью), но отделены от последних активационным барьером и могут существовать как интермедиаты. Ацетиленовые комплексы значительно прочнее этиленовых. Координированные связи $C=C$ в этилене и $C \equiv C$ в ацетилене растягиваются на $0.05 - 0.10 \text{ \AA}$, а частоты их валентных колебаний $\nu(C=C)$ и $\nu(C \equiv C)$ уменьшаются на $110 - 180$ и $300 - 400 \text{ см}^{-1}$ соответственно, по сравнению с этими характеристиками в изолированных молекулах C_2H_4 и C_2H_2 . Расстояние $R(M-C)$ между металлом и π -лигандами монотонно уменьшается с изменением M вдоль периода симбатно с изменением атомного радиуса $R(M)$. $\mu-H_2$ комплексы значительно менее стабильны и их можно рассматривать как продукты хемосорбции молекул H_2 на атомах M . Для них также характерно значительное удлинение и ослабление (активация) координированной связи $H-H$ и вероятное повышение реакционной способности этих интермедиатов по отношению, например, к реакциям присоединения к ненасыщенно-валентным соединениям.

ДВУХЪЯМНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ И ЭФФЕКТ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ СПИНОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ В ОКСИДЕ ЖЕЛЕЗА

В. М. Шаталов¹, О. В. Горностаева², Ю. Г. Пашкевич²

¹) Донецкий национальный университет, Украина.

²) Донецкий физико-технический ин-т НАНУ, Украина.
vladimir.shatalov@gmail.com

В связи с развитием технологии молекулярных наноконплексов, содержащих ионы переходных металлов, возникает задача о возможной связи молекулярных колебаний с явлением перераспределения спиновой плотности на атомах. Для выявления природы этого явления были рассчитаны электронные состояния изолированной молекулы FeO, которая, как оказалось, обладает необычными магнитоупругими свойствами. Расчет, проведенный полуэмпирическим методом ZINDO1 (UHF, сходимость до 10^{-7}), показал, что в основном состоянии $^5\Delta$ полная энергия молекулы $E(R)$ в зависимости от расстояния R между атомами железа и кислорода имеет два минимума примерно одинаковой глубины при $R_1=1.8$ и $R_2=1.95\text{\AA}$, которые разделены барьером $\sim 3kT$ (при комнатных температурах),

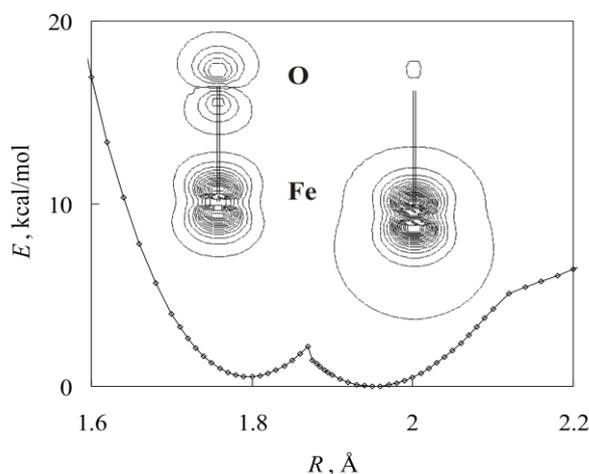


Рис. 1. Потенциал FeO и распределение спиновой плотности в минимумах при $R_1=1.8$ и $R_2=1.95\text{\AA}$

рис. 1. Состояния системы в этих минимумах отличаются пространственным распределением спиновой плотности: в нижней яме при $R=1.95\text{\AA}$ она локализована на атоме железа, а при 1.8\AA – часть спина с противоположным знаком переходит на кислород. Для газа FeO найдена зависимость от температуры отношения концентраций молекул, имеющих длину связи 1.8 и 1.95\AA . Вероятность переключения спиновых состояний будет расти с ростом давления P , т.к. добавка к свободной энергии $P\Delta V$ отрицательна, $\Delta V \approx 2\pi(R_1 - R_2)R_1 R_2 < 0$. Двухъямный потенциал объясняет неоднозначность интерпретации оптических спектров FeO и служит основой для моделирования связи деформационных и магнитных свойств кристаллов.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ТРИМЕРОВ И ТЕТРАМЕРОВ ЗАМЕЩЕННЫХ $2C_nH_{2n+1}$ -МЕЛАНИНОВ НА ПОВЕРХНОСТИ РОЗДЕЛА ФАЗ ВОДА/ПАР

А. А. Швед Ю. Б.Высоцкий

*Донецкий Национальный Технический Университет,
83015, м.Донецьк, пр. Б. Хмельницького, 106 shvedaa@list.ru*

Молекулы замещенных меламина относятся к веществам -дифильного строения, которые проявляют поверхностно активные свойства в водных растворах. Широкое распространение такого вида пленок обуславливает необходимость понимания механизма и закономерности образования новой фазы. Поэтому целью данной работы является квантово-химическое исследование кластеризации ряда замещенных меламина с общей формулой $2C_nH_{2n+1}-C_3N_6H_4$ ($n=9-16$) на поверхности раздела фаз вода/пар. На основе полуэмпирического метода PM3 были рассчитаны термодинамические параметры кластеризации.

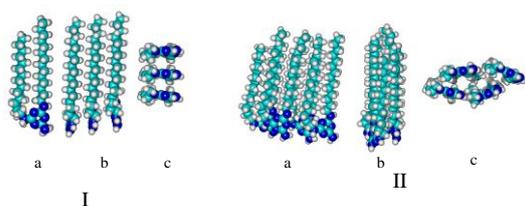


Рис. 1 Оптимизированные пространственные модели производных меламина: I- тример ; II- тетрамер (a – фронтальный вид, b – вид с боку, c – вид с низу)

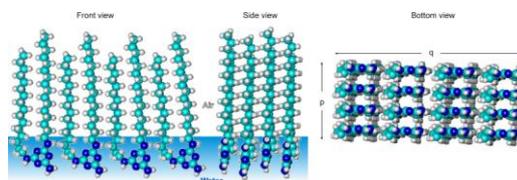


Рис. 2 Ориентация молекул производных меламина относительно водной поверхности

Построены тримеры и тетрамеры (рис.1), для которых были рассчитаны термодинамические параметры (энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) кластеризации. Зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса от длины углеводородных радикалов имеют линейный, ступенчатый и суперпозиционный характер. На рис.2 представлена ориентация молекул производных меламина относительно водной поверхности. При длине цепи углеводородных радикалов больше чем 11-12 атомов углерода в цепи начинается самопроизвольная кластеризация замещенных меламина на границе раздела фаз вода/пар, что отвечает имеющимся экспериментальным данным.

МОДЕЛИРОВАНИЕ АДИАБАТИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ

КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

П.М. Элькин, Т.А. Шальнова, О.Н. Гречухина

Саратовский государственный университет

Астраханский государственный университет

Цель данной работы в оценке предсказательных возможностей технологии “Gaussian”[1] при расчете гармонических и ангармонических параметров адиабатического потенциала, использования экспериментальных данных колебательной спектроскопии для идентификации соединений данного класса.

Исследовались ротамеры гликоликовой кислоты, конформеры уксусной кислоты, различные изотопозамещенные муравьиной кислоты.

Квантовый анализ осуществлен в рамках метода функционала плотности *DFT/B3LYP* с различными базисными наборами: от 6-31G(d), до 6-311G++(d,p)

На основании квантового расчета энергий фундаментальных состояний и его обработки с помощью технологии «Vibration-2003» [2] дана интерпретация колебательного спектра исследуемых молекул. Для уксусной кислоты следует пересмотреть отнесение для низкочастотного колебания β_{OCC} . Согласно квантовым расчетам в любом базисе оно попадает в диапазон 420-428 cm^{-1} , что согласуется с экспериментом и теоретическим анализом колебательных спектров уксусной кислоты из работы [3]. Для спектральной идентификация ротамеров гликоликовой кислоты предлагается использовать полосы, интерпретированные как деформационные колебания связи ОН (β_{COH} и ρ_{OH}).

ЛИТЕРАТУРА

1. Frisch M.J. Gaussian 03. Revision B.03./M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al. 2003. Pittsburg PA.: Gaussian Inc.
2. Элькин П.М. Квантовомеханический анализ эффектов ангармоничности в многоатомных молекулах: дисс. канд. физ.-мат. наук / П.М.Элькин. Саратов, 2005
3. Berney C.V. Infrared spectra of Vfnrix-Isolated Actnic Asid Monomers. / C.V.Berney, R/I/Redington, K.C.Lin //Journal of Chemical Phesics. 1970. V.53. N 5. p.1713-1721.

ЕДИНЫЙ СПОСОБ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ ПАРАМЕТРОВ ВОДОРОДНЫХ МОСТИКОВ Х-Н...Х И Х-Н...У

Г. В. Юхневич, Е. Г. Тараканова

Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической
химии им. Н. С. Курнакова РАН

Исследована применимость формул

$$e^{-((r_1-r_0)/b)^{5/3}} + e^{-((r_2-r_0)/b)^{5/3}} = 1 \quad (1) \text{ и}$$

$$e^{-((r^{XH}-r_0^{XH})/b^{XHX})^{5/3}} + e^{-((r^{YH}-r_0^{YH})/b^{YHY})^{5/3}} = 1 \quad (2),$$

характеризующих соотношение между экспериментальными значениями длин ковалентной (r_1) и водородной (r_2) связей в близких к линейным мостикам О-Н...О (см. [1]) и N-Н...О, для описания зависимости между рассчитанными методом функционала плотности (B3LYP/6-31++G(d,p)) параметрами фрагментов N-Н...О, О-Н...О, N-Н...N, F-Н...F и Cl-Н...Cl нейтральных, положительно и отрицательно заряженных молекулярных комплексов. Здесь r_0 и r_0^{XH} (r_0^{YH}) – среднее значение длины Х-Н-связи (У-Н-связи) в свободных молекулах, а b (b^{XHX} , b^{YHY}) – коэффициент размерности, однозначно определяемый из уравнения $b = (r_{sym} - r_0) / (\ln 2)^{3/5}$. Входящий в это уравнение параметр r_{sym} равен длине связи Х...Н (У...Н) в симметричном водородном мостике.

Установлено, что формулы (1) и (2) позволяют с хорошей точностью описывать соотношение не только между измеренными, но и между вычисленными длинами связей в близких к линейным водородных мостиках, образованных атомами кислорода, азота, фтора и хлора. Таким образом, эти формулы носят универсальный характер и могут быть использованы при изучении широкого круга объектов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 07-03-00329 и № 08-03-00361).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юхневич Г.В. // Кристаллография. – 2009. № 2 (в печати).