

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

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

13-15 апреля 2011 г.

Москва, 2011

ОРГКОМИТЕТ
7-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 *

13 апреля

Утреннее заседание

- 10.00** Открытие конференции
- 10.10** Зефирова Н.С., Палюлин В.А. *(пленарный доклад)*
Молекулярное моделирование в создании новых лекарств
- 11.10** Курамшина Г.М. *(пленарный доклад)*
Квантовая механика и колебательная спектроскопия: новые рубежи или новые проблемы?
- 12.10** Баранов В.И.
Количественная теория фотохимических процессов. Квантовые выходы реакций
- 12.30** Кирий А.Ю., Новосадов Б.К.
Кватернионный анализ фундаментальных решений уравнения Дирака для электрона во внешнем поле и их связь с классической функцией действия
- 12.50-14.00** Перерыв

Вечернее заседание

- 14.00** Жохова Н.И., Баскин И.И., Карпов В.П., Зефирова А.Н., Зефирова Н.С.
Построение моделей "структура-активность" при помощи непрерывных молекулярных полей
- 14.20** Беляков В.А., Васильев Р.Ф., Трофимов А.В., Федорова Г.Ф.
Оценка вероятности бимолекулярного элементарного процесса путем моделирования жидкофазного опыта по Френкелевой теории клетки
- 14.40** Лобанов А.В., Кобзев Г.И., Синько Г.В., Смирнов Н.А., Неврова О.В., Комиссаров Г. Г.
Фотосенсибилизирующая и фотокаталитическая активность хлорофилла в процессах взаимопревращения O_2 и H_2O_2 : экспериментальное и квантово-химическое исследование
- 15.00** Кузьмин В.Е., Муратов Е.Н., Артеменко А.Г., Полищук П.Г.
Возможности, "ловушки" и перспективы использования концепции структурного подобия для задач "структура - свойства"
- 15.20** Корнилов М.Ю.
Трехмерные модели из карбиновых нитей

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

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

14 апреля

Утреннее заседание

- 10.00 Поленов Е.А., Мельников П.В. (плeнарный доклад)**
Фторорганические структуры с открытыми оболочками. Граничные МО в модельных задачах спектроскопии ЭПР
- 11.00 Павлючко А.И.**
Вычисление полуширин колебательных полос поглощения многоатомных молекул при решении колебательно-вращательной задачи
- 11.20 Молодцов С. Г., Блинов К. А., Эляшберг М. Е.**
Использование молекулярной симметрии при генерации структур по данным 2М ЯМР спектроскопии
- 11.40 Морозов Д.И., Поляков И.В., Григоренко Б.Л.**
Исследование реакции декарбоксилирования зеленого флуоресцентного белка методами квантовой химии
- 12.00 Ниукканен А.В.**
О вычислении энтропийных потенциалов модельных волновых функций
- 12.20 Овчинников В.А., Крисюк Б.Э., Майоров А.В., Попов А.А.**
Квантово-химический расчет многоконфигурационными методами константы скорости озонлиза деформированного и недеформированного цис- и транс-бутена-2
- 12.40-14.00 Перерыв**

Вечернее заседание

- 14.00 Поляков И.В., Григоренко Б.Л., Немухин А.В.**
Структурные формы зеленого флуоресцентного белка и его мутантов по данным комбинированного метода квантовой и молекулярной механики (КМ/ММ)
- 14.20 Позднеев С.А.**
Химическая связь и резонансы
- 14.40 Полищук П.Г., Артеменко А.Г., Кузьмин В.Е.**
Интерпретация QSAR моделей полученных методом Random Forest
- 15.00 Долгоносков А.М., Прудковский А.Г.**
Эффект внутримолекулярного вращения при адсорбции молекул
- 15.20 Прудковский А.Г., Долгоносков А.М.**
Учет влияния конформационной перестройки макромолекулы неподвижной фазы при расчете констант Генри
- 15.40-18.00 Стендовая секция (доклады №№ 40-78)**

15 апреля

Утреннее заседание

- 10.00 Грибов Л.А. (пленарный доклад)**
Постановка квантовых задач в теории строения и свойств молекул
- 11.00 Дементьев В.А. (пленарный доклад)**
Средства прогнозирования событий в больших, вплоть до нано-размерных, молекулярных системах
- 12.00 Эляшберг М.Е., Блинов К.А., Смурный Е.Д., Чуранова Т.С.**
Эмпирические и квантовые методы предсказания спектров ЯМР: проблема выбора
- 12.20 Фоминых О.Д., Балакина М.Ю.**
Моделирование нелинейно-оптической активности органических дендритных молекулярных систем
- 12.40-14.00 Перерыв**

Вечернее заседание

- 14.00 Чувылкин Н.Д., Смоленский Е.А., Зефирова Н.С.**
Моделирование геометрических свойств узловых поверхностей много-электронных волновых функций
- 14.20 Шагидуллин А.Р., Зверева Е.Е., Кацюба С.А.**
Квантово-химическое прогнозирование спектральной кривой в ИК и КР спектрах больших молекул
- 14.40 Шульга Д.А., Титов О.И., Коротяев А.В., Ситников Г.В., Палюлин В.А., Зефирова Н.С.**
Перспективы эмпирического описания молекулярных электростатических взаимодействий посредством атомных зарядов
- 15.00 Мельников П.В., Поленов Е.А.**
Температурное представление спектральной плотности в изотропной СТС спектров ЭПР фторалкилированных анион-радикалов в условиях динамической модуляции
- 15.20-17.30 Стендовая секция (доклады №№ 79-117)**
- 17.30 Заккрытие конференции. Итоги**

СТЕНДОВАЯ СЕКЦИЯ

1. **Агаева Г.А.** Молекулярное моделирование оптимальных пространственных структур аналогов С-концевого гептапептида молекулы физалаемина.
2. **Азриель В.М., Акимов В.М., Русин Л.Ю., Севрюк М.Б.** Оптимизация параметров парных потенциалов Cs^+-Rb^+ и Cl^-I^- в системе $CsCl + RbI$ с помощью линейного регрессионного анализа.
3. **Азриель В.М., Акимов В.М., Русин Л.Ю.** Траекторное моделирование динамики неадиабатической диссоциации молекул KJ в столкновениях с атомами ксенона.
4. **Азриель В.М., Кабанов Д.Б., Русин Л.Ю.** Исследования детальной динамики элементарных процессов методом визуализации траектории столкновения.
5. **Аминова Р.М., Мартыничук Э.Р., Аганов А.В., Чачков Д.В.** Квантовохимическое моделирование структуры молекулярных кластеров фосфорсодержащих молекул с молекулами ацетона. Расчеты констант магнитного экранирования ядер фосфора ^{31}P в растворах.
6. **Анашкин А.А., Бурова Т.Г.** Квантово-механический анализ распределения интенсивностей в спектрах гиперкомбинационного рассеяния многоатомных молекул.
7. **Андрианов В.М., Королевич М.В.** Полный расчет колебательного спектра молекулы $(22S,23S)$ -28-гомобрассинолида в двух возможных конформациях.
8. **Андрійченко Н.Н., Хренова М.Г.** Механизмы реакций гидролиза циклических нуклеозидмонофосфатов по данным расчетов комбинированным методом квантовой и молекулярной механики.
9. **Артюх А.А., Чернозатонский Л.А.** Графен – нанотрубные соединения.
10. **Артюхов В.И., Зубков А.С., Неделина О.С., Чернозатонский Л.А.** Моделирование процессов захвата электрона связанным протоном оксикислот $A-OH$ в водной среде.
11. **Ахвердиева Г.А., Годжаев Н.М., Набиев А.М.** Компьютерное моделирование трехмерной структуры LVV -геморфина-7.
12. **Бабков Л.М., Моисейкина Е.А., Королевич М.В.** Структурно-динамическая модель метил- β -D-глюкопиранозиды и водородная связь.
11. **Бабков Л.М., Давыдова Н.А., Моисейкина Е.А.** Моделирование структуры и колебательных спектров циклогексанола в различных полиморфных модификациях.
14. **Будыка М.Ф.** Расчеты путей фотоизомеризации и фотоциклизации стирил-нафталинов и производных.
15. **Васильев Р.Ф., Володькин А.А., Трофимов А.В., Цаплев Ю.Б.** Квантовая химия - настольный инструмент экспериментатора? Сравнение полуэмпирических методов с их последними версиями (пакет MORAC 2009).

16. **Васильев Е.В., Павлючко А.И.** Оценка точности квантово-химического вычисления интенсивностей колебательных полос поглощения многоатомных молекул.
17. **Волкова Т.Г., Стерликова И.О., Магдалинова Н.А., Сулова А.А.** Межмолекулярные взаимодействия в димере п-н-бутилоксибензилиден-п`-толуидина: терминальная конфигурация.
18. **Гарифзянова Г.Г., Чачков Д.В., Шамов А.Г.** Квантово-химическое моделирование адсорбции водорода на кластере Pt₂Ir₂.
19. **Гаспилович Е.А., Волкова Л.В., Клименко В.Г., Нурмухаметов Р.Н.** Внутримолекулярные взаимодействия и дейтерозэффект в безызлучательной дезактивации низшего триплетного состояния антрацена и нафталина.
20. **Годжаев Н.М., Ахмедов Н.А., Аббаслы Р.М., Исмаилова Л.И.** Структурная организация молекул миомодулинов.
21. **Гречухина О.Н., Нуралиева Д.М., Элькин П.М.** Моделирование колебательных состояний пиридинкарбоксильных кислот.
22. **Грязнова Т. П., Кацюба С. А., Шакирова О. Г., Лавренова Л. Г.** Исследование спинового перехода Fe(II) в комплексах с трис(пиразол-1-ил)метаном методами ИК-спектроскопии и квантовой химии.
23. **Дементьев В.А.** Система визуального моделирования колебаний молекул в вычислительной среде Matlab.
24. **Демухамедова С.Д., Гаджиев З.И.** Теоретический расчет структуры и колебательных спектров двух таутомерных форм молекулы карнозина методом функционала плотности.
25. **Демухамедова С.Д., Гаджиев З.И., Алиева И.Н.** Моделирование пространственной структуры полимерного комплекса карнозина с цинком.
26. **Демухамедова С.Д.** Моделирование тетракомплексов карнозина с атомом меди.
27. **Денисов Е.Т., Денисова Т.Г.** Кинетическое моделирование окислительной деструкции артемизинина и его производных.
28. **Джалмухамбетова Е.А., Шальнова Т.А., Элькин М.Д.** Моделирование структуры и колебательных состояний замещенных нафтазарина.
29. **Джалмухамбетова Е.А., Смирнов А.П., Элькин П.М.** Структурно-динамические модели полихлорзамещенных дибензоциклов.
30. **Джапаридзе К.Г., Девадзе Л.В., Майсурадзе Дж.П., Сепашвили Н.О., Петриашвили Г. Ш.** Аномально высокая растворимость спиропиранов.
31. **Джапаридзе К.Г., Девадзе Л.В., Майсурадзе Дж.П., Гугава М.Т., Ахобадзе Ш.А.** Влияние индолиновой части молекулы на фотохромные свойства спиропиранов.
32. **Джапаридзе К.Г., Майсурадзе Дж.П., Бакурадзе Р.Ш., Ахобадзе Ш.А.** Некоторые вопросы строения молекулы окрашенной формы спиропиранов.

33. **Дзябченко А.В.** Применение модельного расчета для изучения твердофазных процессов в энергетических материалах.
34. **Дзябченко А.В.** Моделирование протонной структуры газовых гидратов.
35. **Дмитрук А.Ф., Заречная О.М., Опейда И.А.** Ван-дер-ваальсовское взаимодействие метана с димером овалена.
36. **Долинина Т.Ю., Лужков В.Б.** Исследование связывания производных фуллерена C₆₀ с ВИЧ-протеазой и кальциевой АТФазой методами квантовой механики и докинга.
37. **Долинина Т.Ю., Русова Н.С., Лужков В.Б.** Молекулярное моделирование взаимодействия металлофуллеренов Me⁺@C₆₀ с водным окружением.
38. **Дридгер В.Е.** О влиянии заместителей на квантовый выход фотохимической реакции.
39. **Егорова В.В., Крылов А.В.** Роль катиона натрия в реакциях нуклеофильного замещения с участием солей Na₂PdCl₄ и CH₃ONa.
40. **Жильцов В.В., Казакова В.М.** Моделирование электронного строения и спектров ЭПР анион-радикалов кремнийорганических соединений.
41. **Иванов Ю.В., Костенко А.А.** Расчеты характеристических колебаний карбонильных групп β-дикетонов и их галогензамещенных.
42. **Иванов Ю.В., Цой Л.А.** Квантовохимическое исследование механизма реакции β-дикетонов с электрофильными агентами.
43. **Иванова Н.М.** Изучение межмолекулярного взаимодействия винилацетиленовых спиртов с сульфидом цинка.
44. **Исмаилова Л.И., Аббаслы Р.М., Ахмедов Н.А.** Пространственная структура иммуноактивных пептидов.
45. **Исхаков М.Х.** Моделирование и расчет квантовых выходов разветвленных фотохимических реакций.
46. **Кадров Д.М., Тен Г.Н., Баранов В.И.** Интерпретация колебательного спектра цвиттер-ионной формы аланина.
47. **Калниньш К.К.** Перенос водорода в донорно-акцепторных комплексах.
48. **Карпов П.В., Баскин И.И., Палюлин П.В., Зефирова Н.С.** Искусственные нейронные сети как инструмент виртуального скрининга на основе одноклассовой классификации.
49. **Кладиева А.С., Степанович Е.Ю., Элькин М.Д.** Колебательные спектры и структурно-динамические модели продуктов гидролиза G-агентов.
50. **Князев С.П., Гордеев Е.Г., Костюкович А.Ю.** Перегруппировки в ряду дикарба-нидо-ундекаборатов.
51. **Князев С.П., Гордеев Е.Г., Белова Л.О., Абрамкин А.М., Шелудяков В.Д., Панфилова В.М., Плетнева М.В., Кирилин А.Д.** Квантово-химическое ис-

следование механизма реакции присоединения диазолов к винилорганосила-
нам.

52. **Князев С.П., Гордеев Е.Г., Костюкович А.Ю.** Анализ топологии функции полной электронной плотности в молекулах дикарба-*нидо*-ундекаборатов(2-).
53. **Колесникова Е.В., Русин Л.Ю.** Метод исследования граничных условий реализации элементарного процесса прямой трехтельной рекомбинации ионов Cs^+ и Br^- с участием третьего тела.
54. **Колесникова Л.И., Русин Л.Ю., Севрюк М.Б.** Статистика движения классических ионов Cs^+ и Cl^- в замкнутой потенциальной полости в полимере с акцепторами и донорами электронов.
55. **Комяк А.И., Ксенофонов М.А., Чибирай П.С., Шундалов М.Б.** Исследование строения и колебательных спектров димеров диметилформамида методом теории функционала плотности.
56. **Королевич М.В., Андрианов В.М., Чеченина Е.П.** Моделирование ИК спектров нитратов моносахаридов.
57. **Кочетова Л.Б., Калинина Н.В., Кустова Т.П.** Квантово-химическое моделирование маршрута реакции циклогексилamina с фениловым эфиром бензойной кислоты с учетом влияния растворителя.
58. **Кочетова Л.Б., Калинина Н.В., Кустова Т.П., Ишкулова Н.Р.** Квантово-химическое моделирование пути реакции аммиака с фениловыми эфирами бензойной кислоты с учетом влияния растворителя.
59. **Крисюк Б.Э., Майоров А.В., Мамин Э.А., Попов А.А.** Влияние заместителя при двойной связи и ее деформации на реакцию озона с этиленом.
60. **Кулагина Т.П., Карнаух Г.Е., Кузина А.Н.** Моделирование сигналов спиновых эхо ЯМР и диффузионного затухания в полимерах.
61. **Кунилова И.В., Шимкунас Я.М., Вигдергауз В.Е.** Исследование межмолекулярных взаимодействий ксантогенат-ионов с различной длиной углеводородного радикала в модельной флотационной системе.
62. **Куница А.А., Шестаков А.Ф.** Квантово-химическое исследование реакций переноса атома водорода при теломеризации тетрафторэтилена в растворе тетрагидрофурана.
63. **Лепешкин А.Р.** Исследование процесса температуропроводности металлов с учетом электронной проводимости – транспорта электронных пар в поле действия центробежных ускорений и сил.
64. **Лепешкин А.Р.** Моделирование напряженного состояния элементов микро-нано-структурных покрытий на основе диоксида циркония в поле действия центробежных сил.
65. **Литвиненко С.Л., Харанеко А.О., Безбожная Т.В.** Катализируемые комплексами Pt(II) реакции иодбензола. Квантово-химический прогноз и эксперимент.

66. **Литвиненко С.Л., Лобачев В.Л., Дятленко Л.М., Туровский Н.А.** Механизмы окисления диметилсульфида пероксидом водорода и пероксиборатами.
67. **Литова О.А., Гаврилова А.В., Кирилин А.Д., Князев С.П., Гордеев Е.Г.** Исследования реакций получения соединений карбодииимидной структуры с помощью методов компьютерной химии.
68. **Лужков В.Б.** Моделирование свободно-радикальных реакций перекисного окисления фенольных антиоксидантов.
69. **Лящук С.Н.** Исследование механизма реакции Коупа в ряду N-оксидов 3-(N-морфолино)-3-R-тиетан-1,1-диоксидов.
70. **Лящук С.Н.** Исследование механизма реакции сульфена с диарилнитроном методом РМ6.
71. **Майоров А.В., Крисюк Б.Э., Попов А.А.** Изучение методами квантовой химии влияния сопряженности двойной связи на механизм озонлиза на примере пропилена, акролеина, акриловой кислоты, аллена и акриловой кислоты.
72. **Мамин Э.А., Крисюк Б.Э., Майоров А.В., Попов А.А.** Квантово-химическое исследование влияния деформации двойной связи на механизм реакции озона с монохлорэтиленом.
73. **Мжельская К.В., Чаусов И.С., Мельников П.В., Смекалкин Д.М., Поленов Е.А.** Релейный эффект контактной спиновой плотности на ядрах ^{19}F во фторалкилированной π -радикальной зарядовой триаде.
74. **Мионов В.А., Боченкова А.В., Немухин А.В.** Теоретическое исследование механизма биосинтеза хромофора зеленого флуоресцентного белка.
75. **Морозов В.А., Дубина Ю.М.** Математическое моделирование динамики заселённости "тёмных" состояний трёхуровневой молекулы при фотоизомеризации.
76. **Муковнин А.А., Таланов В.М.** Моделирование фазовых равновесий, описываемых двухкомпонентным параметром порядка.
77. **Набиев А.М., Ахвердиева Г.А., Годжаев Н.М.** Исследование некоторых аспектов структурно-функциональной организации LVV-геморфина-7.
78. **Неврова О.В., Лобанов А.В., Бржевская О.Н., Дегтярев Е.Н., Комиссаров Г.Г., Неделина О.С.** Исследование методом ЭПР переноса электронов в моделях фотосинтеза.
79. **Никитенко Н.Г., Шестаков А.Ф.** Квантово-химическое моделирование механизма функционализации метана в мягких условиях в присутствии биядерного аквакверцетинового комплекса золота (I).
80. **Никольский С.Н., Тур А.А., Масалимов А.С.** ЭПР-спектроскопия кинетики протолитических реакций аминов, амидов, иминов, имидов и гуанидинов.
81. **Новосадов Б.К., Кирий А.Ю.** Атом неисчерпаемый. Особенности оптического спектра атома.

82. **Огниченко Л.Н., Полищук П.Г., Артеменко А.Г., Клименко К.А. Кузьмин В.Е., Горб Л.Г.** Прогноз температурной зависимости растворимости нитроароматических соединений с помощью QSPR-методологии.
83. **Озиева Е.Х., Мельников П.В., Васильев Е.В., Поленов Е.А., Шапиро Б.И., Ягупольский Л.М.** Электрохимическое восстановление в рядах квазилинейных полиенов и модели граничных уровней.
84. **Панкратов А.Н., Серяпин В.О., Цивилева О.М.** К обоснованию сравнительной биологической активности двух соединений с группой $\text{PO}(\text{OH})_2$: квантовохимический NBO- и AIM-анализ.
85. **Панкратьев Е.Ю., Тулябаев А.Р., Халилов Л.М.** Эмпирические поправки для расчёта химических сдвигов ЯМР ^1H , ^{13}C органических соединений методом GIAO в приближении PBE/3 ζ .
86. **Панфилова В.М., Белова Л.О., Кирилин А.Д., Князев С.П.** Компьютерное моделирование реакции образования O-силилуретана, содержащего пирозольный фрагмент.
87. **Потешный Д.И., Михайлов И.В.** Применение методов математической обработки спектральных кривых при сопоставлении вычисленных и экспериментальных молекулярных ИК спектров с разрешённой структурой.
88. **Птицын Г.А.** Модели квантового шума и способы их экспериментальной проверки.
89. **Рогачева О.Н., Савватеева-Попова Е.В., Щеголев Б.Ф.** Моделирование конформационных переходов цАМФ-связывающих доменов протеинкиназы A I α (PKA I α).
90. **Романов О.Г., Шундалов М.Б.** Динамика туннелирования волнового пакета в многоямном периодическом потенциале.
91. **Рубцова Н.А., Комиссаров Г.Г.** Попытка моделирования некоторых закономерностей интуитивной деятельности человека с помощью теории цепных химических реакций Н.Н. Семенова.
92. **Савостина Л.И., Аминова Р.М.** Квантовохимическое изучение реакций с участием фосфорорганических соединений: моделирование механизма, расчёты структуры молекулярных кластеров и параметров ЯМР.
93. **Солкан В.Н.** Расчет методами MP2 и MP4 термодинамических и активационных параметров для реакции распада закиси азота в цеолите Al-ZSM-5.
94. **Солкан В.Н.** Исследование активации молекулярного кислорода в трифторуксусной кислоте.
95. **Солкан В.Н.** Теоретическое исследование ППЭ реакции образования ионов диоксония в серной кислоте.
96. **Соловьев А.Н., Баранов В.И.** Моделирование изотопического эффекта в электронно-колебательных спектрах стильбена с помощью параметрического метода теории электронно-колебательных спектров.

97. **Таланов В.М.** Моделирование структуры, фазовых состояний и свойств новых материалов на основе симметрично-термодинамических методов теории Ландау.
98. **Таланов В.М., Широков В.Б., Торгашев В.И., Бергер Г.А., Бурцев В.А.** Моделирование фазовых состояний и структур низкосимметричных фаз LiCoO_2 .
99. **Тараканова Е.Г., Юхневич Г.В.** Структура молекулярных комплексов, присутствующих в растворах $\text{HF}-(\text{CH}_3)_2\text{CO}$.
100. **Тараканова Е.Г., Юхневич Г.В.** Строение дисольватов протона, образующихся в системе $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{HCOOCH}_3$.
101. **Ткаченко О.Ю., Рогов С.А.** Квантово-химическое исследование взаимного влияния лигандов в структуре η^3 -аллильных галогеногидридных комплексов никеля.
102. **Трифонов Н.Ю., Шестаков А.Ф.** Изучение методом функционала плотности структуры и энергии продуктов присоединения N_2 к $\text{C}_{60}\text{H}_n^{-m}$, $n=0, 2$ и $m=0, 2$.
103. **Туровский Н.А., Пастернак Е.Н., Ракша Е.В., Голубицкая Н.А., Опейда И.А., Гайдамака Т., Букрей А.** Супрамолекулярный катализ бензоатами тетраалкиламмония распада пероксида бензоила. Кинетика и молекулярное моделирование.
104. **Туровцев В.В., Чернова Е.М., Орлов Ю.Д.** Применение «квантовой теории атомов в молекуле» к установлению количественных соотношений «строение-свойство».
105. **Туровцев В.В., Орлов М.Ю., Туровцев Р.В., Орлов Ю.Д.** Изучение внутреннего вращения в гомологических рядах *n*-нитроалканов и *n*-алкантиолов – *gost*-эффект, взаимодействие волчков и переносимость свойств.
106. **Умрейко Д.С., Зажогин А.П., Комяк А.И., Шундалов М.Б.** Моделирование структуры и колебательных спектров комплекса тетрахлорида урана с диметилформамидом.
107. **Хаматгалимов А.Р., Коваленко В.И.** Структура изомеров высшего фуллерена C_{76} : причины их стабильности и нестабильности.
108. **Хренова М.Г., Григоренко Б.Л., Немухин А.В.** Электронодонорные свойства зеленого флуоресцентного белка.
109. **Цыганкова И.Г., Женодарова С.М.** Оценка активности ряда производных оксадиазолов как потенциальных противоопухолевых препаратов.
110. **Чаусов И.С., Мжельская К.В., Мельников П.В., Смекалкин Д.М., Поленов Е.А.** Релейный эффект и изоэлектронная инвариантность ферми-контактного СТВ на ядрах ^{19}F и ^{35}Cl в зарядовых триадах фтор- и хлоралкилированных парадизамещенных фениленов.
111. **Чернозатонский Л. А., Квашнин Д.Г.** Моделирование графеновых квантовых точек на лентах графана.

112. Шульга Д.А., Чупахин В.И., Кудрявцев К.В. Поиск новых перспективных ингибиторов тромбина при помощи методов молекулярного моделирования.
113. Щелов В.А., Мельников А.А., Палюлин В.А., Зефирова Н.С. Компьютерное планирование многостадийного синтеза.
114. Юхневич Г.В., Тараканова Е.Г. Метод теоретического описания взаимосвязей между параметрами водородных мостиков ХНУ ($X, Y = O, N, F, Cl$).
115. Юхневич Г.В., Тараканова Е.Г. Определение содержания гетероассоциатов разного состава в растворах HF-Solv (Solv = $(CH_3)_2CO, (C_2H_5)_2CO$).
116. Яковенко Ю.Ю., Скворцова М.И. Модели связи «структура-свойство» органических соединений на основе взвешенных молекулярных графов с подбираемыми весами.
117. Яковлева А.А., Тен Г.Н., Баранов В.И. Сравнительный анализ колебательных спектров комплементарной пары гуанин-цитозин в изолированном состоянии и водном растворе.

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ*

<i>ПЛЕНАРНЫЕ:</i>	с. 15 – 19
<i>УСТНЫЕ:</i>	с. 20 – 42
<i>СТЕНДОВЫЕ</i>	с. 43 – 159

* В алфавитном порядке по первому автору

ПОСТАНОВКА КВАНТОВЫХ ЗАДАЧ В ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ МОЛЕКУЛ

Л.А. Грибов

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

Базовые модели молекулярных объектов и их математические отображения. Брутто-формула и общее уравнение Шредингера. Теорема Жислина. Проблема структурной недоопределенности задачи.

Структурная формула, матрица смежности и матричная квантовая теория. Проблема матричных элементов. Составляющие полной энергии и конкретизация задачи.

Традиционный подход. Классическое условие стационарности – равенство сил ядерно-ядерного отталкивания и электронно-ядерного притяжения. Теорема Фейнмана и анализ алгоритма решения общей задачи об электронно-колебательных состояниях молекулярного объекта. Модели потенциальных поверхностей. Расширение круга решаемых задач и нарастание многообразия их постановки.

Введение априорных ограничений на движения ядер с учетом их «квантовой размазанности». Новые уравнения для общей электронно-колебательной задачи. «Колебательный вклад» в электронную составляющую. Матричные элементы для оптических переходов.

Принцип дополнительности. Гайзенберг и Шредингер, Ньютон и Лагранж – поиск «золотой середины». Множественность постановок задач. *Ab initio* и полуэмпирика.

Проблема химических реакций. Критика общепринятых моделей. Линейная комбинация функций подструктур. Безызлучательные переходы, резонансы и миграция волновых пакетов. Вероятности реакций, матрицы смежности и траектории реакций.

Глобальное направление – от фундаментального знания к инженерному умению!

СРЕДСТВА ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СОБЫТИЙ В БОЛЬШИХ, ВПЛОТЬ ДО НАНО-РАЗМЕРНЫХ, МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ

В.А. Дементьев

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

Резко возросший интерес техники, физики и химии к нано-объектам ставит задачу, как анализа свойств этих объектов, так и прогнозирования их свойств не основе структурных моделей. В докладе предлагается обзор, как имеющихся средств для решения этой задачи, так и необходимых методов моделирования, которых пока нам недостает.

В результате разработки последовательной квантовой теории химических процессов на молекулярном уровне (Л.А. Грибов и В.И. Баранов) стало ясно, что определяющую роль в акте химического превращения, а также создания, передачи и запоминания информации в молекулярной среде, играет колебательная форма внутримолекулярного движения. Поэтому основное внимание в докладе уделено рассмотрению средств анализа колебательных состояний крупных молекулярных систем.

Отмечено, что в данный момент молекулярное моделирование уже готово к формированию моделей молекулярных сред без ограничений на их размеры и структурные особенности. Накопленный опыт работы с такими моделями на рабочих станциях и на суперкомпьютерах показал, что вычислительные алгоритмы теории колебаний молекул очень устойчивы и не страдают от накопления ошибок в процессе обработки больших массивов информации, если модели адекватны реальной действительности. А техника решения обратных задач и накопления информации в форме банков стандартных моделей позволяет сказать – чем крупнее модель, тем проще ее получать и анализировать.

Отмечено, что теория колебаний молекул вышла на новый уровень анализа событий в молекулярных средах. Так, решена задача о распространении механического возмущения в среде под воздействием теплового движения в окружающей среде. среды. Тем самым закладывается физическая основа механохимии. Решается задача о безэталонном спектральном анализе смесей органических соединений. Ранее такие задачи даже не ставились. Теперь они успешно решаются.

МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ В СОЗДАНИИ НОВЫХ ЛЕКАРСТВ

Н.С.Зефирова, В.А.Палюлин

Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова

В последние годы достигнуты значительные успехи в комплексном применении методов молекулярного моделирования, молекулярной динамики и виртуального скрининга в сочетании с современными методами фармакофорного анализа и исследования количественной связи между структурой соединений и их активностью (QSAR) на начальных этапах создания новых лекарственных веществ, в частности при поиске и оптимизации соединений-лидеров. Применение таких подходов позволяет значительно сократить временные затраты на отбор соединений-кандидатов на предклинические испытания.

Рассматривается роль современных методов молекулярного моделирования, молекулярной динамики, виртуального скрининга, фармакофорного анализа и QSAR в создании новых нейропротекторных препаратов. Анализируются молекулярные модели важнейших биомишеней нейропротекторных препаратов и их комплексов с агонистами, антагонистами, блокаторами ионных каналов и модуляторами. Обсуждается проблема компьютерного дизайна мультивалентных лигандов, одновременно взаимодействующих с несколькими сайтами связывания заданной мишени, что приводит к значительному увеличению как активности, так и селективности предлагаемых структур по отношению к определенному типу или подтипу рецептора. Приводятся примеры новых высокоактивных и селективных веществ с нейропротекторными свойствами, структуры которых были предложены на основе данных молекулярного моделирования.

КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА И КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ: НОВЫЕ РУБЕЖИ И НОВЫЕ ПРОБЛЕМЫ?

Г.М. Курамшина

Кафедра физической химии Химического факультета

МГУ имени М.В.Ломоносова

Современную химию трудно представить без квантовохимических расчетов. Квантовомеханические методы, основанные на приближении *ab initio*, а также методы, учитывающие корреляцию электронов в различных приближениях, часто демонстрируют вполне удовлетворительное согласие с известными структурными и спектроскопическими данными, а также данными, полученными другими физико-химическими методами. По сути дела эти методы представляют своего рода дополнительный инструмент научных исследований, поскольку позволяют одновременно определить весь набор молекулярных характеристик, что невозможно сделать ни одним экспериментальным методом, а для некоторых случаев, например, для малых короткоживущих частиц, часто являются единственным источником информации об их строении и реакционной способности.

Широкое распространение теоретических расчетов, в основном, объясняется бурным прогрессом вычислительной техники, в то время как в развитии идей, лежащих в основе квантовохимических программных комплексов и вычислительных алгоритмов, используемых в них, такого прогресса, в целом, не наблюдается. В докладе предполагается обсудить достижения квантовой химии при решении задач строения молекул и современной колебательной спектроскопии и проблемы, возникающие в таких приложениях.

ФТОРОРГАНИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ С ОТКРЫТЫМИ ОБОЛОЧКАМИ. ГРАНИЧНЫЕ МО В МОДЕЛЬНЫХ ЗАДАЧАХ СПЕКТРОСКОПИИ ЭПР

Е.А. Поленов, П.В. Мельников

Московская государственная академия тонкой химической технологии

им. М.В. Ломоносова

В тематике научного коллектива, созданного академиком Я.К. Сыркиным, важное место занимают открытые оболочки. Наиболее яркими являются свойства фторорганических свободных радикалов. Их изучение выявило эффекты, трудно доступные или недоступные для наблюдения в углеводородных аналогах. Анализируя Ферми – контактные плотности на ядрах ^{19}F как спиновый отклик на возмущение граничным электроном с ОЗМО, нам удалось:

- строго вывести в рамках теории МО ЛКАО обобщённое уравнение Хеллера-Мак Коннелла для торсионной угловой функции для изотропного СТВ на ядрах ^{19}F и ^1H тригонального заместителя, связанного с системой сопряжения.

- объяснить «аномалии» уравнения Хеллера-МакКоннелла, вызванные изоэлектронной заменой атома ^{19}F группами OR (R=H, CH₃, CF₃).

- объяснить и описать экспансию либо концентрацию контактной спиновой плотности на ядрах ^{19}F в зависимости от природы ОЗМО и зарядового состояния радикала. Это явление названо релейным зарядовым эффектом (РЗЭ) или эффектом «кляксы» - «губки».

- связать граничные уровни МО и потенциалы электрохимического восстановления фторорганических структур с их топологией. Графо-топологическая модель передаёт закономерности уровней циклов в аренах, а у линейных цепей количественно эффективен введённый нами метод характеристических матриц, адаптируемый для разных моделей граничных МО, в том числе для «ящика».

- построить впервые в явном виде температурное представление комплексной спектральной плотности - основы теории динамической модуляции изотропной СТС спектров ЭПР.

Все задачи решены с помощью оригинальных программ, в том числе и детальная графическая реконструкция спектров ЭПР высокой мультиплетности.

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ТЕОРИЯ ФОТОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ. КВАНТОВЫЕ ВЫХОДЫ РЕАКЦИЙ

В. И. Баранов

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

Развитие фотохимии, разнообразие и широкая область применения оптически инициированных процессов химических превращений многоатомных молекул и, в то же время, сложность самих процессов и их экспериментальной реализации делает весьма актуальной проблему планирования эксперимента на основе не только качественного, но и количественного теоретического прогноза хода и квантовых выходов реакций для реальных молекулярных объектов при заданных характеристиках оптического возбуждения – компьютерный эксперимент.

На основе развитой общей квантовой теории молекулярных превращений [1] сформулирован параметрический подход и предложена методика проведения компьютерных экспериментов прогностического характера [2,3]. Впервые получены априорные количественные оценки.

Результаты расчета квантовых выходов большого числа конкретных реакций разного типа показали количественное согласие с экспериментом [3–6]. Характерно, что априорно правильно, качественно и количественно, предсказываются в расчете не только величины квантовых выходов, но и их изменения в рядах реакций, включая и случай аналогичных фотохимических процессов с качественно (на порядки величин) различающимися значениями квантовых выходов.

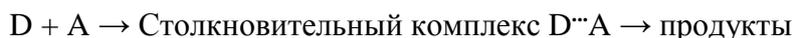
1. Грибов Л.А., Баранов В.И. Теория и методы расчета молекулярных процессов: спектры, химические превращения и молекулярная логика. М.: КомКнига, 2006
2. Грибов Л.А., Баранов В.И. // Химия высоких энергий. 2010. Т. 44. № 6. С. 496
3. Баранов В.И., Грибов Л.А., Дридгер В.Е., Исаков М.Х., Михайлов И.В. // Химия высоких энергий. 2009. Т. 43. № 5. С. 416
4. Баранов В.И., Грибов Л.А., Дридгер В.Е., Исаков М.Х., Михайлов И.В. // Химия высоких энергий. 2009. Т. 43. № 6. С. 545
5. Баранов В.И., Грибов Л.А., Дридгер В.Е., Михайлов И.В. // Химия высоких энергий. 2010. Т. 44. № 3. С.209
6. Баранов В.И., Грибов Л.А., Исаков М.Х., Михайлов И.В. // Химия высоких энергий. 2010. Т. 44. № 4. С. 307

ОЦЕНКА ВЕРОЯТНОСТИ БИМОЛЕКУЛЯРНОГО ЭЛЕМЕНТАРНОГО ПРОЦЕССА ПУТЁМ МОДЕЛИРОВАНИЯ ЖИДКОФАЗНОГО ОПЫТА ПО ФРЕНКЕЛЕВОЙ ТЕОРИИ КЛЕТКИ

В.А. Беляков, Р.Ф. Васильев, А.В. Трофимов, Г.Ф. Федорова

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук

Вероятность (p) элементарного взаимодействия между частицами D и A:



представляет интерес для многих разделов физики и химии. В данной работе показано, что *газофазный* параметр p можно найти, измеряя *макроскопическую* константу скорости (k) реакции $D + A$ в *растворе*. Действительно, при *диффузионной* встрече D и A образуют клетку и за время (t) её жизни, т.е. до того как произойдёт реакция (и разрушится клетка), совершат t/τ_c столкновений (τ_c - время одного столкновения). Вероятность превращения в данной клетке составит $1-(1-p)^{t/\tau_c}$. По теории Я.И. Френкеля (1894-1952) [1] распределение числа клеток, по временам их жизни есть $\exp(-t/\tau)dt/\tau$, где τ – среднее время жизни. Тогда полная вероятность процесса, т.е. отношение k/k_{diff} , будет равна

$$k/k_{\text{diff}} = \int_0^{\infty} [1-(1-p)^{t/\tau_c}] \exp(-t/\tau) dt/\tau = [1-(m \ln(1-p))^{-1}]^{-1},$$

или: $k_{\text{diff}}/k = 1-m \ln(1-p)^{-1}$, где $m = \tau/\tau_c$. - среднее число повторных столкновений, равное по Френкелю комбинации аррениусовых параметров вязкости:

$$m = \exp(E_{\eta}/RT) = \eta/A_{\eta}$$

Считая, что $k_{\text{diff}} = aT/\eta$, получаем формулу для расчёта элементарной вероятности p (а также коэффициента a) по экспериментальным макроскопическим константам скорости k (с учетом известной или специально измеренной зависимости вязкости от температуры):

$$T/k = \eta/a - A_{\eta}/a \ln(1-p)^{-1}$$

Даны примеры эффективного использования данного подхода в исследованиях жидкофазных фотохимических и фотофизических процессов, в частности, хемивозбуждения в органических реакциях и переноса энергии от хемивозбуждаемых доноров энергии на люминофоры.

[1] J. Frenkel, Kinetic Theory of Liquids, New York, Dover Publication, Inc., 1955.

ЭФФЕКТ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО ВРАЩЕНИЯ ПРИ АДСОРБЦИИ МОЛЕКУЛ

А.М. Долгоносов, А.Г. Прудковский

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

Из-за роста теплоемкости молекулы при адсорбции преодоление барьера внутримолекулярного вращения в адсорбированном состоянии возможно при достаточно низких температурах. При появлении у молекулы внутренней вращательной свободы фрагменты располагаются относительно поверхности однородного адсорбента оптимальным с энергетической точки зрения образом, в результате чего энергия адсорбции молекулы резко возрастает. Описание этого эффекта стало возможным с помощью нелинейной молекулярно-статистической теории адсорбции [1,2], которая в отличие от традиционных подходов, применяющихся в молекулярно-статистической теории адсорбции, не использует довольно грубое приближение атом-атомных потенциалов. Найдено распределение для жесткой и нежесткой форм адсорбированной молекулы. Показано, что процесс нарушения жесткости адсорбированных молекул сопровождается двумерным фазовым переходом второго рода - слабым эффектом, проявляющимся в зависимости константы Генри от температуры. Разработан метод определения барьера внутримолекулярного вращения по температурной зависимости константы адсорбции молекулы. Определены барьеры вращения по С-С и С-О связям для ряда молекул.

[1]. Долгонос А.М., Прудковский А.Г., Руденко Б.А. Неэмпирический молекулярно-статистический метод расчета термодинамических характеристик адсорбции / В сб. «100 лет хроматографии»/ Под ред. Б.А. Руденко. М.: Наука, 2003, с.269-310.

[2]. Долгонос А.М. Модель электронного газа и теория обобщенных зарядов для описания межатомных сил и адсорбции. М.: Книжный дом ЛИБРОКОМ, 2009. 167 с.

**ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛЕЙ “СТРУКТУРА-АКТИВНОСТЬ”
ПРИ ПОМОЩИ НЕПРЕРЫВНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛЕЙ**

Н. И. Жохова, И. И. Баскин, В. П. Карпов, А. Н. Зефирова, Н. С. Зефирова

Химический факультет Московского государственного университета

им. М. В. Ломоносова

Технология разработки новых биологически-активных соединений с заранее заданными свойствами в значительной мере опирается на методы 3D QSAR (CoMFA, CoMSIA, GRID). Эти методы базируются на использовании в качестве дескрипторов значений молекулярных полей, рассчитанных на узлах трехмерной гипотетической решетки, создаваемой вокруг молекул. Из-за ограничений, связанных с необходимостью последующего построения регрессионной модели в пространстве очень высокой размерности (что обычно достигается путем применения метода частичных наименьших квадратов - PLS), подобные гипотетические решетки не обеспечивают достаточную точность аппроксимации молекулярных полей, что неблагоприятно сказывается на качестве и однозначности получаемых моделей QSAR. В основе предлагаемого нами подхода лежит использование при построении моделей QSAR непрерывных функций, описывающих молекулярные поля, вместо дискретного массива определенного числа их значений на узлах гипотетической решетки. Эта идея реализована нами в рамках Метода Непрерывных Молекулярных Полей при помощи специально сконструированных статистических ядер (kernels) в сочетании с ядерными методами машинного обучения, в частности, с машиной опорных векторов (Support Vector Machine, SVM).

Метод апробирован на примерах построения регрессионных моделей 3D QSAR на нескольких выборках и продемонстрировал определенные преимущества по сравнению со стандартными методами 3D QSAR. Тем не менее, благодаря опоре на ядерные методы машинного обучения, метод позволяет решать значительно более широкий круг задач. В частности, в сочетании с ядерными методами одноклассовой классификации, например, 1-SVM, возможно проведение виртуального скрининга на основе сходства молекулярных полей.

КВАТЕРНИОННЫЙ АНАЛИЗ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ РЕШЕНИЙ УРАВНЕНИЯ ДИРАКА ДЛЯ ЭЛЕКТРОНА ВО ВНЕШНЕМ ПОЛЕ И ИХ СВЯЗЬ С КЛАССИЧЕСКОЙ ФУНКЦИЕЙ ДЕЙСТВИЯ

А.Ю. Кирий, Б.К. Новосадов

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

На основе кватернионного описания пространственных движений частиц получены фундаментальные решения уравнения Дирака для частицы во внешнем электромагнитном поле. Показано, что для правильной интерпретации кватернионного движения частиц требуется проекция такого движения в реальное пространство, тогда скорость свободного электрона и его орбитальный момент в центрально-симметричном поле сохраняются в соответствии с представлениями классической физики и становится очевидным, что оператор Дирака нельзя использовать в качестве оператора Гамильтона.

Для получения правильного выражения для оператора энергии (т.е. оператора Гамильтона) требуется нахождение проекции этого движения в обычное 4-мерное пространство. Такое проецирование движения из кватернионного в реальное пространство происходит при устранении производных по кватернионным траекториям, что связано с повышением порядка дифференциальных уравнений для волновой функции и уменьшением числа независимых волновых функций. Именно такой подход позволяет устранить *артефакты* кватернионного описания, такие как несохранение орбитального момента в центрально-симметричных полях и несохранение скорости свободно движущегося электрона. Этот подход позволяет и в случае релятивистской квантовой теории сформулировать правильные определения гамильтониана и законов сохранения. Было показано, что эти определения гамильтониана подтверждают принцип соответствия Бора в качестве основы для установления связи квантовой и классической теорий также и в релятивистском случае.

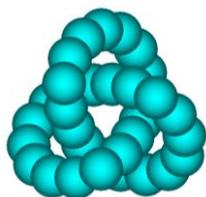
Данный подход позволил также установить выражения для фундаментальных решений спинорных уравнения Дирака. При этом связь таких решений с классическими функциями действия для частиц и античастиц установлена в общем виде, без решения конкретных квантовых и классических задач. Ранее нами удалось установить подобную связь лишь в нерелятивистском пределе для простейших систем свободных частиц и невзаимодействующих гармонических осцилляторов, используя конкретные решения квантовых и классических задач с вычислением функции действия S в явном виде.

ТРЕХМЕРНЫЕ МОДЕЛИ ИЗ КАРБИНОВЫХ НИТЕЙ

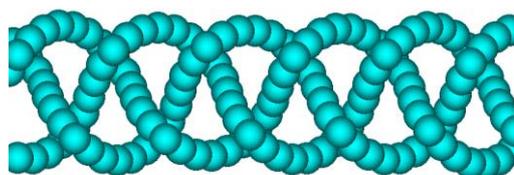
М. Ю. Корнилов

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко

Фантазия химика создает трехмерные молекулярные модели, которые напоминают математические фигуры и даже украшения, например, узлы, косы, коврики, макраме. Только вот из чего их изготовить? Главное требование к материалу – прочность, упругость, гладкая структура. Этим требованиям, как нельзя лучше, удовлетворяют карбиновые нити – самые тонкие из известных цепочек углеродных атомов. Модели получаются не такие «тяжеловесные», как из углеродных нанотрубок, что позволяет выполнять быструю оптимизацию геометрии методами молекулярной механики, иногда квантовой химии и даже *ab initio*. Собрать и оптимизировать простейшие карбиновые модели – циклы, катенаны – элементарно



Клеверный лист C_{33}



Карбиновая коса из трех нитей

просто. Завязать узлы (например, клеверный лист) труднее. Заплести карбиновую косу еще сложнее. Упругий

карбин при оптимизации пытается распрямиться – коса расплетается.

Предлагаемые в докладе приемы позволяют преодолеть это препятствие (программа HyperChem 6.0, MM+). Так, для косы готовится волнообразная карбиновая заготовка, у которой в нужных местах делаются изгибы, чтобы получился зигзаг. Затем заготовки складываются в пакет с промежутками, обеспечивающими непересечение карбиновых нитей в пространстве. Концы нитей фиксируются во избежание расплетания либо замыкаются в форме кольца. После этого производится оптимизация геометрии.

В докладе приводятся примеры карбиновых моделей в виде узлов, кос, ковриков, макраме и т. п., рассказывается, как их изготовить и где применить.

[1] Корнилов М.Ю. Узлы, спирали и ротаксаны – все из углерода. *Химия и жизнь*. 2005, № 9, с. 28-30.

[2] Корнилов М.Ю. Химическая краса – углеродная коса. *Химия и жизнь*. 2007, № 6, с. 15-17.

**ВОЗМОЖНОСТИ, "ЛОВУШКИ" И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
КОНЦЕПЦИИ СТРУКТУРНОГО ПОДОБИЯ ДЛЯ ЗАДАЧ
"СТРУКТУРА - СВОЙСТВА"**

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

*Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины,
Люстдорфская дорога 86, Одесса, 65080, Украина, +380-48-7662394,
e-mail: theorchem@gmail.com*

Идея химического подобия известна со времен алхимиков. Со временем эта идея трансформировалась в принцип структурного подобия (ПСП) – вещества близкие по структуре подобны по свойствам. Сегодня химики активно эксплуатируют ПСП, создавая новые материалы, реагенты, лекарства и т.п.

Очевидно, что «структурное подобие» – понятие относительное, то есть соединения подобные с точки зрения одних структурных факторов могут быть существенно различны относительно других структурных факторов. Игнорирование этого факта приводит к ошибочным заключениям и курьезам, особенно это проявляется при решении задач QSAR/QSPR. Разные фрагменты соединения могут играть различную роль для проявления конкретного свойства (активности) и, соответственно, разные функции молекул определяются различными структурными факторами. Отсюда, основная посылка данной работы – при решении задач QSAR/QSPR выбор параметров для оценки структурного подобия/различия должен быть сугубо индивидуален и основываться только на структурных факторах, определяющих изучаемое свойство (активность).

С указанных позиций рассматриваются различные концепции и подходы, так или иначе, связанные с ПСП. В частности, проведен критический анализ концепций “landscape activity” и “activity cliffs”; сопоставлены оценки структурного подобия в пространстве дескрипторов и пространстве моделей; показано, что различие в свойствах энантиомеров не всегда является функцией степени хиральности. На основе ПСП предложены новые подходы для построения “Applicability Domain” и “Competence Regions”, а также отсева потенциальных “outliers” в QSAR/QSPR моделях. Переосмыслена концепция «биоизостеризма», которая в новой формулировке определена как «биоизофункциональность».

**ФОТОСЕНСИБИЛИЗИРУЮЩАЯ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ
АКТИВНОСТЬ ХЛОРОФИЛЛА В ПРОЦЕССАХ
ВЗАИМОПРЕВРАЩЕНИЯ O₂ И H₂O₂: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ
И КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ**

**А. В. Лобанов¹, Г. И. Кобзев², Н. А. Смирнов³, Г. В. Синько³, О. В. Неврова¹,
Г. Г. Комиссаров¹**

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

²*Оренбургский государственный университет*

³*Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики имени Е.И. Забабахина*

Рассмотрены процессы образования и распада H₂O₂ в насыщенных кислородом воздуха системах, содержащих хлорофилл (Chl) при освещении. Облучение проводили светом галогенной лампы в комплекте с линзами, конденсором и светофильтром КС-13, отсекающим излучение с $\lambda < 630$ нм, в кварцевых кюветах толщиной 1 см. Мощность светового потока составляла 20-80 мВт/см². Проанализированы водно-мицеллярные и водно-белковые системы на основе Chl, растворы Chl в CCl₄, CHCl₃, EtOH с добавками воды (смешанные или двухфазные системы) и водные суспензии кремнеземов с адсорбированным Chl. Квантовохимические расчеты комплексов Chl-O₂ и Chl-H₂O₂ выполнены с набором базисных функций 6-31G** в DFT-приближении с использованием обменно-корреляционного функционала PBE1PBE в программе Gaussian 03 и другими методами.

Показано, что промежуточные частицы при образовании H₂O₂ – это ¹O₂, HO• и O₂^{•-} (соотношение радикальных АФК зависит от pH). По расчетам энергий взаимодействия Chl выступает как фотосенсибилизатором ¹O₂, так и частично его дезактиватором. Разложение H₂O₂, как обнаружено экспериментально, легче осуществляется ассоциатами Chl_n. Расчетами модельных систем Chld₂ и Chld₃ (Chld – хлорофиллид) выявлены их предпочтительные структуры и активные центры координации. Рассмотрена возможность сопряженной фотофиксации CO₂ в этих условиях.

Работа выполнена при поддержке программой Президиума РАН П-15 и Ведущей научной школой (грант НШ-65059.2010.3).

ТЕМПЕРАТУРНОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНОЙ ПЛОТНОСТИ В ИЗОТРОПНОЙ СТС СПЕКТРОВ ЭПР ФТОРАЛКИЛИРОВАННЫХ АНИОН-РАДИКАЛОВ В УСЛОВИЯХ ДИНАМИЧЕСКОЙ МОДУЛЯЦИИ

П.В. Мельников, Е.А. Поленов

Московская государственная академия тонкой химической технологии

им. М.В. Ломоносова

Динамическая модуляция (ДМ) изотропной СТС в спектрах ЭПР свободных радикалов (СР) возникает из-за флуктуаций контактных спиновых плотностей на ядрах химически эквивалентных атомов (ГХЭА) с ненулевым спином. Сдвиги резонансных частот сопровождаются уширением центральных линий мультиплета от ГХЭА, на границах идеального интервала температур (ИТ) достигающего двух предельных форм (ПФ). В равновесной конформации это ПФ Е (equilibrium), а при сверхбыстром движении - ПФ R (rapid). Взаимно трансформируясь на интервале, они создают непрерывную цепь промежуточных фаз ДМ (ФДМ), и спектральным отображением кинематики случайного движения становится комплексная спектральная плотность $J(\omega, \tau)$, её компоненты $[\text{Re}(J), \text{Im}(J)] = [j(\omega, \tau), k(\omega, \tau)]$ суть уширение и сдвиг резонансной линии.

Температурную лабораторную переменную примем как $\theta = T^{-1} - T_0^{-1}$, отсчитывая её от центра (T_0) переходного режима ДМ. Используя активационное уравнение для времени корреляции $\tau = \tau_\infty \exp(ET^{-1})$, получаем безразмерные функции уширения $J(\theta) = \text{ch}^{-1}(E\theta)$ и сдвига $K(\theta) = (\mathbf{I}_2, \mathbf{\kappa})$. Векторы - сомножители суть $\mathbf{I}_2 = \langle 1, 1 \rangle$ и $\mathbf{\kappa} = \langle 1, \text{th}(E\theta) \rangle$, а наблюдаемые константы Ферми- контактного расщепления равны $a(\theta) = (\mathcal{A}, \mathbf{\kappa})$, где вектор-множитель $\mathcal{A} = \langle \frac{1}{2}(a_E + \langle a \rangle), \frac{1}{2}(a_E - \langle a \rangle) \rangle$ содержит центр и коридор флуктуаций предельных констант расщепления a_E и $\langle a \rangle$.

Диапазон переходного режима ДМ СТС спектров ЭПР свободных фторорганических анион-радикалов более протяжён, чем у углеводородных аналогов. Они оказываются наилучшими системами для экспериментального подтверждения всех теоретически выведенных функций и проверки оптимизационной реконструкции СТС на основе алгоритмов, единых на всём интервале температур без искусственного выделения флангов с предельными режимами ДМ.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СИММЕТРИИ ПРИ ГЕНЕРАЦИИ СТРУКТУР ПО ДАННЫМ 2М ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ

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

^{*}Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,

^{**}*Advanced Chemistry Development (ACD), Москва*

Как известно, экспертные системы (ЭС), предназначенные для установления строения новых органических соединений, позволяют выявлять полный набор структур, удовлетворяющих всем наложенным ограничениям. Основным источником структурных ограничений являются 1М (^{13}C и ^1H) и 2М ЯМР спектры, анализ которых позволяет устанавливать допустимые топологические расстояния между парами атомов углерода, образующих связности. Наличие симметричных атомов углерода в молекуле приводит к уменьшению числа сигналов в спектре ЯМР ^{13}C , и, следовательно, количества связностей (ограничений), что приводит к возрастанию времени генерации структур. Вместе с тем, в этом случае возникают и новые ограничения, обусловленные наличием симметричных атомов. Так как попыток *использования* симметрии молекул при генерации структур по 2М ЯМР данным до настоящего времени никем не предпринималось, то наши усилия были сфокусированы на решении этой проблемы.

Ранее нами был разработан алгоритм учета симметрии, основанный на проверке идентичности сфер окружения симметричных атомов в процессе генерации структур, что позволило значительно сократить время решение задачи. В настоящей работе дальнейшего ускорения генерации структур удалось достигнуть за счет *форсированного* достраивания окружения тех атомов углерода, для которых сфера окружения симметричных им атомов оказалась построенной на предыдущем шаге.

В докладе рассматривается разработанный алгоритм и его использование в ЭС *StrucEluc* [1]. Приводятся примеры решения задач по установлению структуры сложных симметричных молекул. Показана высокая эффективность предложенного алгоритма.

1. Elyashberg M.E., Blinov K.A., Molodtsov S.G., Smurnyy E.D., Williams A.J., Churanova T.S. *J. Cheminformatics*, **2009**, **1:3** doi:[10.1186/1758-2946-1-3](https://doi.org/10.1186/1758-2946-1-3)

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ДЕКАРБОКСИЛИРОВАНИЯ ЗЕЛЁНОГО ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО БЕЛКА МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Морозов Д.И., Поляков И.В., Григоренко Б.Л.

*Химический факультет, Московский Государственный Университет
им. М.В. Ломоносова*

Сочетая в себе точность квантово-химических расчетов с широкими возможностями молекулярно-механического моделирования, комбинированные методы квантовой и молекулярной механики (КМ/ММ) позволили исследовать многие биохимические процессы на молекулярном уровне, в частности, детализировать механизмы реакций с учетом реального белкового окружения.

В данной работе была исследована реакция декарбоксилирования зелёного флуоресцентного белка (GFP) с использованием неэмпирических методов квантовой химии. На основании литературных данных были выбраны и проверены четыре наиболее вероятных механизма декарбоксилирования GFP.

Начальная структура (PDBID: 1EMA), была оптимизирована оригинальным методом КМ/ММ, реализованном в программном пакете GAMESS(US), совмещённом с молекулярно-механическим пакетом Tinker. Квантовая часть рассчитывалась методом DFT с функционалом PBE0, а молекулярно-механическая силовым полем Amber97. Вертикальные спектры возбуждения рассчитывались методом MCSCF с поправками по теории возмущений MCQDPT2. Для моделирования переходов с переносом электрона был использован метод ORMAS из пакета GAMESS(US).

Показана возможность протекания данной реакции, как по однофотонному, так и по двухфотонному механизмам. Получены энергии переходов, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными. Исследован энергетический профиль диссоциации радикала глутаминовой кислоты.

Авторы выражают благодарность программе СКИФ-ГРИД, научно-исследовательскому вычислительному центру МГУ имени М.В. Ломоносова, межведомственному суперкомпьютерному центру РАН за предоставленное машинное время суперкомпьютеров СКИФ-МГУ, МВС-100К.

О ВЫЧИСЛЕНИИ ЭНТРОПИЙНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МОДЕЛЬНЫХ ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ

А. В. Ниукканен

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

Статистическая интерпретация волновой функции, предложенная М.Борном в 1927 г., указала на формальную связь основных понятий квантовой механики, а вместе с нею и теоретической (квантовой) химии с математическим аппаратом статистической механики и математической статистики и дала начало развитию квантовой теории информации. Применение этой теории в химии дает основу для установления соответствия между понятиями строгих *ab initio* подходов, модельных схем и языком химического эксперимента. Важную роль в этом сыграла энтропия Шеннона, которая тесно связана с энтропией Больцмана-Гиббса. В последние десятилетия были введены новые типы энтропий, например, энтропий Рени и Цалисса, цель которых состояла в расширении сферы приложений квантово-информационных методов. Несмотря на некоторые упрощения, аналитические выражения для энтропийных моментов имеют во многих случаях сложный, хотя и вычисляемый вид. Например, в случае многочлена Лагерра энтропийный момент Рени порядка q выражается в виде интеграла от произведения степенной и показательной функций и $2q$ многочленов Лагерра. С помощью «формулы линеаризации Шриваштавы-Ниукканена» [2] в работе [1] получено выражение энтропийного момента Рени в виде функции Лауричеллы F_A от $2q+1$ переменных. В докладе обсуждается метод, обеспечивающий возможность элементарного вывода аналитических выражений для широкого класса формул линеаризации, выражающих произведение нескольких функций некоторого набора в виде однократной линейной комбинации функций этого или какого-нибудь другого полного набора. Анализируются достоинства, недостатки и перспективы усовершенствования техники вычислений в различных подходах.

[1] P.Sanchez-Moreno, D.Manzano, J.S.Dehesa, Direct spreading measures of Laguerre polynomials, J. Comput. Appl. Math. (2011, to be published).

[2] H.M.Srivastava, A.W.Niukkanen, Some Clebsch-Gordan-type linearization relations and associated families of Dirichlet integrals, Math. Comput. Modelling (2003) **37**, 245-250.

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ
МНОГОКОНФИГУРАЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ КОНСТАНТЫ
СКОРОСТИ ОЗОНОЛИЗА ДЕФОРМИРОВАННОГО И
НЕДЕФОРМИРОВАННОГО ЦИС- И ТРАНС-БУТЕНА-2**

Овчинников В. А.¹, Крисюк Б. Э.², Майоров А. В.¹, Попов А. А.¹

¹*Институт биохимической физики, Москва*

²*Институт прикладной химической физики, Черногловка*

В данной работе на примере первой стадии озонлиза бутена-2 подробно исследуются сечения профилей поверхности потенциальной энергии (ППЭ) для недеформированного и деформированного бутена-2, полученные комбинациями однодетерминантных и многодетерминантных методов в различных активных пространствах. Деформацию в задачу вводили изменением длины двойной С=С связи. Начальная оптимизированная геометрия вдоль всей координаты реакции ищется методами V3LYP, MCSCF в активном пространстве 10 электронов на 9 орбиталях и 14 электронов на 11 орбиталях, далее методом MCSCF с поправками MP2 строится сечение ППЭ вдоль координаты реакции.

В работе показано как работают комбинации методов для симметричного (Криге) и несимметричного (Демур) присоединения озона к бутену-2. Так же в работе показано, что активные пространства для данной системы и данных комбинаций методов не являются аддитивными.

В работе впервые расчетными методами получены: энергии активации и константы скорости реакции озона с ненапряженным цис- и транс-бутеном-2 для обоих механизмов реакции.

**ВЫЧИСЛЕНИЕ ПОЛУШИРИН КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ
ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ
ПРИ РЕШЕНИИ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ЗАДАЧИ**

А.И. Павлючко

Московский государственный строительный университет

Нами были созданы программы для вычисления энергии и интенсивностей переходов в колебательно-вращательном спектре многоатомных молекул. Вычисления производятся вариационным методом в базисе прямого произведения ангармонических колебательных функции и вращательных функции Вигнера. При необходимости производится учет «нежесткости» волчка и эффектов взаимодействия колебательных и вращательных уровней энергии. Вычисление интенсивности переходов производится с учетом заселенности колебательно-вращательных уровней энергии и «горячих» переходов. При построении контура колебательно-вращательного спектра производится учет зависимости полуширин вращательных линий от давления газа.

Проведенные вычисления для ряда небольших молекул (например, H₂O, HDO, HCN и так далее), для которых имеется хорошо разрешенная вращательная структура колебательных полос поглощения, показали хорошее согласие вычисленного и экспериментального спектров.

Были проведены вычисления колебательно-вращательных спектров поглощения в газовой фазе для 40 многоатомных гетероатомных органических соединений, для которых отдельные вращательные линии сливаются и образуют непрерывный контур колебательных полос поглощения. Данные расчеты показали хорошее совпадение формы рассчитанных и экспериментальных колебательных полос поглощения. Хорошо воспроизводится наблюдаемая для небольших молекул асимметрии полос поглощения, для молекул с сильно различающимися вращательными постоянными, зависимость полуширин поглощения от формы колебательной полосы, а также температурная зависимость.

Работа поддержана грантом РФФИ N 08-03-00630.

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И РЕЗОНАНСЫ

С.А. Позднеев

Физический институт им.П.Н.Лебедева, Отделение квантовой радиофизики, Лаборатория фотохимических процессов

В настоящее время установлено, что природа химической связи определяется кулоновским взаимодействием между электронами, электронами и ядрами и никаких особых сил химического взаимодействия не существует. Это не означает, что теория химической связи разработана окончательно. Существует ряд нерешенных вопросов. Если за образование молекул из атомов ответственны дальнедействующие кулоновские силы, то почему химические взаимодействия проявляются главным образом на очень коротких расстояниях и каким образом возникает свойство насыщенности химических сил? Ответы на эти и другие вопросы современной квантовой химии может дать квантовая теория рассеяния в системе нескольких частиц, из которой следует, что процессы самоорганизации белка, биосинтеза и аналогичные процессы происходят при возникновении специфических динамических взаимодействий, не свойственных обычным парным статическим взаимодействиям типа кулоновского или Ван-дер-Вальсовского. В качестве наглядных примеров можно привести поляризационное взаимодействие, которое возникает при взаимодействии заряженной частицы с нейтральным атомом, что приводит к прозрачности различных газов при определенной энергии налетающих электронов, эффект Ефимова в ядерной, атомной и молекулярной физике. Это эффект состоит в том, что причиной существования одних резонансов является существование других. Этот эффект возникает тогда, когда хотя бы в двух парных взаимодействиях трехчастичной системы появляются слабосвязанные состояния с близкой к нулю энергией связи. В этом случае в трехчастичной системе возникает взаимодействие пропорциональное $1/R^2$, ($R = r_1+r_2+r_3$), что приводит к появлению слабосвязанных трехчастичных состояний, количество которых, может быть бесконечным. Рассмотрены подобные взаимодействия в молекулярных кластерах, молекулах биополимеров, и показано как в многочастичной системе возникает иерархия взаимодействий, когда чрезвычайно слабые взаимодействия приводят к более сильным, что позволяет объяснить многие эксперименты со сложными физическими, химическими и биологическими системами, когда происходит структурная перестройка внутри этих объектов при чрезвычайно малых возмущениях. Именно это и указывает на существование принципиально новых механизмов структурообразования. Данные механизмы могут реализоваться в системах природы, причем когда малое возмущение приводит к структурной перестройке системы сама структура будет нести явный отпечаток этих возмущений. На примере анализа геометрических конфигураций молекулы He_3 показано, что в подобных состояниях возникает выделенная степень свободы - в случае He_3 это практически линейная конфигурация и таким образом именно по этой выделенной координате реализуется наиболее эффективным образом обмен энергии. Этот пример показывает, что и в случае более сложных молекул, например белков, энергия сконцентрированная в области активного центра, передается также по выделенной координате. Таким образом выделенная степень свободы оказывается связанной с координатой реакции, причем способы реализации этой связи могут быть совершенно различными.

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ QSAR МОДЕЛЕЙ ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ RANDOM FOREST

П.Г.Полищук, А.Г.Артеменко, 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*

Одним из требований Организации экономического сотрудничества и развития (OECD) к создаваемым QSAR моделям является возможность их интерпретации. Для QSAR моделей, полученных методом Random Forest (RF), которые представляют собой ансамбли отдельных деревьев решений, построенных по определенным правилам, известен только один способ заглянуть внутрь «черного ящика» – оценка важности дескрипторов. Однако информация, получаемая с использованием этой процедуры, зачастую недостаточна для адекватной оценки влияния отдельных дескрипторов молекулярной структуры на изучаемое свойство.

Нами предлагается способ интерпретации моделей RF, который позволяет оценить вклад каждого дескриптора, задействованного в построении модели, в изучаемое свойство. Отличительной особенностью предлагаемого подхода является то, что вклад дескриптора для каждого соединения рассчитывается индивидуально, т.е. фактически величина вклада зависит от молекулярного окружения.

В случае использования симплексного представления молекулярной структуры (или других фрагментарных дескрипторов) можно легко перейти от вкладов дескрипторов к вкладам отдельных молекулярных фрагментов. Это позволяет получать информацию, которая может быть использована как для объяснения влияния молекулярной структуры на изучаемое свойство, так и для дизайна новых соединений.

СТРУКТУРНЫЕ ФОРМЫ ЗЕЛЁНОГО ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО БЕЛКА И ЕГО МУТАНТОВ ПО ДАННЫМ КОМБИНИРОВАННОГО МЕТОДА КВАНТОВОЙ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ МЕХАНИКИ (КМ/ММ)

И.В. Поляков, Б.Л. Григоренко, А.В. Немухин

Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинские горы д. 1/3

В данной работе мы применили современные методы квантовой химии для моделирования структуры зеленого флуоресцентного белка (GFP) в основном S_0 и возбужденном S_1 состояниях. Расчет нашей модели производился в рамках метода комбинированной квантовой и молекулярной механики (КМ/ММ) в варианте электронного внедрения на основе программ PC GAMESS и Tinker, используя оригинальный интерфейс между ними.

На основе кристаллографической структуры с кодом 1EMA (мутация в белке Ser65Thr) из базы данных белковых структур построена модельная система. Координаты атомов белковой макромолекулы, отвечающие равновесным геометрическим конфигурациям, определены минимизацией полной энергии методом КМ/ММ с использованием приближения функционала электронной плотности PBE0/6-31G* и CASSCF(12/11)/6-31G* в квантовой подсистеме, включающей хромофорную группу, молекулу воды и боковые цепи Arg96, His148, Thr203, Glu222, Ser205, и параметров силового поля AMBER в молекулярно-механической подсистеме. При анализе результатов основное внимание уделено исследованию поверхности основного состояния и расчету оптических переходов S_0 - S_1 , отвечающих поглощению, а также переходов S_1 - S_0 , отвечающих флуоресценции, и характеру поверхности возбужденного состояния.

Авторы выражают благодарность программе СКИФ-ГРИД, межрегиональному вычислительному центру ТГУ, научно-исследовательскому вычислительному центру МГУ имени М.В. Ломоносова, межведомственному суперкомпьютерному центру РАН и суперкомпьютерному центру УГАТУ за предоставленное машинное время суперкомпьютеров СКИФ-Cyberia, СКИФ-МГУ, МВС-100К и УГАТУ.

**УЧЁТ ВЛИЯНИЯ КОНФОРМАЦИОННОЙ ПЕРЕСТРОЙКИ
МАКРОМОЛЕКУЛЫ НЕПОДВИЖНОЙ ФАЗЫ
ПРИ РАСЧЁТЕ КОНСТАНТ ГЕНРИ.**

А. Г. Прудковский, А. М. Долгонос

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

В лаборатории Сорбционных методов ГЕОХИ РАН разработаны компьютерные программы, моделирующие различные виды хроматографических процессов. В том числе создана программа “Т-Henry”, рассчитывающая константы Генри для различных условий сорбции, а также “GeoMol”, моделирующая процесс взаимодействия молекул адсорбата с твёрдыми и полимерными (жидкими) фазами. Программа тестировалась на простейших сорбентах, таких как графит и сквалан. В процессе тестирования обнаружены отклонения от основной теории взаимодействия полимерной фазы с некоторыми молекулами адсорбата. Нами показано, что взаимодействие полимерной фазы с молекулами адсорбата существенно зависит от относительного размера обеих молекул и наличия циклических образований. Для крупных молекул адсорбата полимерную фазу можно считать относительно плоской. Небольшие молекулы могут вызвать конформационную перестройку полимерной фазы с образованием сферической полости вокруг молекулы адсорбата. Однако эффект этот достигается только для молекул, содержащих кольцевые структуры, фиксирующие молекулы на водородных атомах полимера. Вычисление константы Генри, описывающей сорбцию подобных молекул, представляет определённую проблему, пути решения которой представлены в докладе. Результаты расчетов, подтверждаются экспериментальными данными, взятыми из литературы.

МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ ДЕНДРИТНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

О.Д. Фоминых, М.Ю. Балакина

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН,
г. Казань*

При создании новых органических полимерных материалов, обладающих нелинейно-оптической (НЛО) активностью, особое значение приобрело молекулярное моделирование, позволяющее оптимизировать электрические характеристики исследуемых систем. Одним из перспективных направлений создания материалов с квадратичным НЛО откликом является синтез полимеров на основе дендримеров и гиперразветвленных олигомеров с дендритными мультихромофорными фрагментами. Специфическое строение таких систем позволяет минимизировать нежелательное диполь-дипольное взаимодействие хромофоров и оптимизировать НЛО отклик системы. В настоящей работе исследованы модельные дендритные структуры с различными центрами ветвления, разной длиной спейсера и органическими хромофорами в одной, двух или трех ветвях дендрона. В качестве хромофорных фрагментов использовались (4-диметиламино-2-оксиметил)нитробензол и системы на основе 4-амино-4'-нитроазобензола. Методом молекулярной динамики определены предпочтительные конформации исследуемых систем, и квантово-химическими методами рассчитаны их молекулярные поляризуемости (α , β). Изучена зависимость первой гиперполяризуемости, β , дендрона от числа ветвей с хромофорными фрагментами, от их взаимного расположения, исследовано влияние длины спейсера на реализацию конформаций с оптимальным расположением хромофорных фрагментов, а также сшивания ветвей олигомера на значения β . Показано, что эффективность дендритной системы с точки зрения НЛО активности определяется не только числом ветвей, содержащих хромофорные фрагменты, но и структурой дендрона, обеспечивающей минимальные углы между хромофорами разных ветвей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-03-00696-а).

МОДЕЛИРОВАНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УЗЛОВЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ

Н. Д. Чувылкин, Е. А. Смоленский, Н. С. Зефирова

*Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук,
Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинский просп., 47.*

Проблема высокоточных квантово-химических расчетов является одной из самых актуальных и исключительно важных с практической точки зрения в современной теоретической химии. Разработки адекватных квантово-химических методов построения пробных волновых функций многоэлектронных систем, альтернативные основанным на приближении Хартри–Фока, по-прежнему относятся к числу первостепенных не только для сложных, но даже для, казалось бы, простых объектов, к числу которых относятся атомы гелия и лития, а также молекула водорода.

При этом особая роль отводится выбору таких граничных условий, которые были бы наиболее близки к «шредингеровским» (т.е. истинным, присущим точным решениям уравнения Шредингера). Использование точного граничного условия в пробной волновой функции триплетного состояния атома гелия приводит к существенному ускорению сходимости расчетной процедуры, т.е. точность расчета энергии становится намного выше.

Ведущиеся нами квантово-химические разработки нацелены на создание нового подхода, названного методом многоэлектронных волновых функций. Этот метод основан на оригинальной гипотезе запрета эквипотенциальных поверхностей (ГЗЭП), согласно которой принцип Паули следует трактовать как запрет для двух электронов с одинаковыми спинами находиться на одной и той же эквипотенциальной поверхности.

При использовании ГЗЭП получены корректные узловые поверхности волновых функций для триплетных состояний атома гелия (3S) и молекулы водорода ($^3\Sigma_u^+$), а также для основного состояния 2S атома лития. Проиллюстрирована недостаточная адекватность приближения Хартри–Фока при априорном определении узловых поверхностей многоэлектронных волновых функций.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНОЙ КРИВОЙ В ИК И КР СПЕКТРАХ БОЛЬШИХ МОЛЕКУЛ

А. Р. Шагидуллин, Е. Е. Зверева, С. А. Кацюба

Учреждение Российской академии наук Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН

Методы квантовой химии, учитывающие электронную корреляцию, позволяют эффективно рассчитывать частоты колебаний молекул. Однако в случае сложных объектов с «плотными» спектрами соотношение рассчитанных и экспериментальных частот невозможно без высокой точности теоретического прогноза интенсивности спектральных полос. В данной работе нам удалось показать, что методы, учитывающие электронную корреляцию как по теории возмущений (MP2), так и в рамках гибридных функционалов (B3LYP, M05, M05-2X) теории функционала плотности (DFT) позволяют вычислять относительные интенсивности ИК полос и линий КР почти с количественной точностью при условии использования довольно больших базисных наборов атомных орбиталей, включающих как диффузные, так и поляризационные функции (базисы Садлея или Данинга). Сравнение расчетных интенсивностей с измеренными в газовой фазе для набора молекул, содержащих до девяти неводородных атомов, показало, что среди протестированных методов B3LYP обеспечивает наилучшую точность при наименьших затратах времени.

В случае больших по размеру молекул расчеты такого рода трудно осуществимы и требуют значительных затрат времени и компьютерных ресурсов. Мы предлагаем подход к предсказанию спектров таких сложных систем, основанный на комбинации принципов неэмпирических расчетов и структурно-группового анализа. Он позволяет достаточно точно прогнозировать колебательные спектры больших молекул, опираясь на расчетные спектры значительно меньших по размеру модельных соединений, часть из которых при этом моделируется с использованием компактного базиса 6-31G*. Принципы подбора модельных молекул и возможности предлагаемого подхода будут проиллюстрированы на примерах спектроструктурного анализа ряда макроциклических соединений.

**ПЕРСПЕКТИВЫ ЭМПИРИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ
ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ
ПОСРЕДСТВОМ АТОМНЫХ ЗАРЯДОВ**

Шульга Д.А., Титов О.И., Коротаев А.В., Ситников Г.В.,

Палюлин В.А., Зефирова Н.С.

Химический факультет МГУ, Москва, Россия

Электростатические взаимодействия играют решающую роль на многих уровнях организации живой материи и в определении свойств новых перспективных материалов. Поэтому их учет присутствует в любом методе моделирования свойств, связанных с взаимодействием молекул (физико-химические свойства веществ, сила и селективность связывания лигандов с биомолекулами, динамическое поведение молекулярных систем).

С одной стороны, исследуемые системы, как правило, сложные (многоуровневая организация) и большие (тысячи и более атомов), что накладывает серьезные ограничения на используемые вычислительные методы молекулярного моделирования. С другой стороны, многие свойства этих — особенно биологических — систем качественно, а часто и количественно, воспроизводятся при наличии значительных вариаций в деталях описания базовых межмолекулярных взаимодействий.

Для многих задач оптимальным уровнем описания электростатических взаимодействий для описанных систем является кулоновское взаимодействие точечных атомных зарядов. Не смотря на то, что не существует единственного способа расчета атомных зарядов, однако известны требования, позволяющие добиться от зарядов максимальной надежности в предсказании моделируемых свойств.

На примере метода для расчета зарядов, основанного на динамической релаксации электроотрицательности (ДРО) [1], разработанного с учетом известных требований, представлены текущие достижения в области и направления дальнейшего развития методов учета электростатических взаимодействий. Особое внимание уделено учету формально заряженных фрагментов и молекул, улучшенному описанию электростатики вокруг тяжелых элементов периодической системы, эффектам анизотропии электростатического потенциала, способам адекватного учета поляризации в электрическом поле, а также качественно верному описанию электростатического потенциала на расстояниях, порядка ван-дер-ваальсовых радиусов атомов.

1. Shulga D.A., Oliferenko A.A., Pisarev S.A., Palyulin V.A., Zefirov N.S. // SAR & QSAR Env. Res. 2008, **19**, 153-165.

ЭМПИРИЧЕСКИЕ И КВАНТОВЫЕ МЕТОДЫ ПРЕДСКАЗАНИЯ СПЕКТРОВ ЯМР: ПРОБЛЕМА ВЫБОРА

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

Advanced Chemistry Development (ACD), Москва

Квантово-химические (QM) методы расчета спектров ЯМР на основе теории функционала плотности (DFT) в приближении GIAO получили широкое распространение. Высказывается мнение, что эти методы стали почти рутинными и предлагается использовать их для выявления наиболее правдоподобной структурной гипотезы. Нами были разработаны эмпирические методы (ЭМ) предсказания спектров ЯМР на основе фрагментного подхода (HOSE код), аддитивных правил и искусственных нейронных сетей. Эти методы а) полностью автоматизированы, б) не имеют ограничений по размерам молекул, в) обладают высокой скоростью (200-400 спектров в секунду) и г) весьма высокой точностью (средняя абсолютная ошибка 1.5-1.8 мд.). Очевидно, что QM методы как рутинные методы расчета неконкурентоспособны по пунктам (а) - (в), однако они позволяют предсказывать спектры молекул, содержащих ранее неизвестные фрагменты.

В связи с этим нами¹ была проведена сравнительная оценка точности QM и ЭМ расчетов на достаточно большом тестовом множестве молекул (>200), для которых экспериментальные и рассчитанные QM методами химические сдвиги были взяты из литературы. Оказалось, что при удачном выборе вида функционалов DFT и базисных наборов, QM методы могут обеспечить точность, близкую к точности ЭМ. Средняя точность ЭМ оказалась в 1.5-2 раза выше точности QM методов. Предложена оптимальная стратегия совместного применения обоих методов для идентификации органических соединений.

¹M. Elyashberg, K. Blinov, Y. Smurnyy, T. Churanova. *Magn. Reson. Chem.* **2010**, 48, 571-574

**МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ
ПРОСТРАНСТВЕННЫХ СТРУКТУР АНАЛОГОВ
С-КОНЦЕВОГО ГЕПТАПЕПТИДА МОЛЕКУЛЫ ФИЗАЛАЕМИНА**

Г.А. Агаева

Институт физических проблем, Бакинский государственный университет

Методом теоретического конформационного анализа было исследовано пространственное строение аналогов С-концевого гептапептида молекулы физаламина, обладающих способностью стимулировать слюноотделение. Молекула физаламина, впервые выделенная из кожи амфибии *Physalaemin fuscumaculatus*, содержит 11 остатков с аминокислотной последовательностью: pGlu1-Ala2-Asp3-Pro4-Asn5-Lys6-Phe7-Tyr8-Gly9-Leu10-Met11NH₂ и по многим функциональным признакам и гомологичной первичной структуре относится к группе тахикининовых пептидов, характеризующихся одинаковой С-концевой последовательностью Phe-Xaa-Gly-Leu-Met NH₂. На основе фрагментарного анализа были определены стабильные структуры 18 аналогов гептапептидов физаламина с точечными заменами остатков в позициях 5 и 6. Сравнительный конформационный анализ показал что для аналогов С-концевого гептапептида молекулы физаламина энергетически наиболее предпочтительными оказались конформации, характеризующиеся наличием альфа-спирального сегмента на С-конце молекулы. В результате расчетов были определены энергетически предпочтительные области величин двугранных углов и взаимное расположение остатков в низкоэнергетических конформациях аналогов физаламина. Конформационный анализ последовательно модифицированных аналогов С-концевого гептапептида молекулы физаламина выявил значительную схожесть результатов по мере увеличения их биологической активности аналогов. Конформационные возможности аналогов С-концевого гептапептида молекулы физаламина выявили структурообразующую роль каждого замещенного остатка. На основе полученных данных были обсуждены конформационно-функциональные взаимосвязи молекулы физаламина и его аналогов.

**ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ПАРНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ
Cs⁺-Rb⁺ И Cl⁻-I⁻ В СИСТЕМЕ CsCl + RbI
С ПОМОЩЬЮ ЛИНЕЙНОГО РЕГРЕССИОННОГО АНАЛИЗА**

В. М. Азриель, В. М. Акимов, Л. Ю. Русин, М. Б. Севрюк

Институт энергетических проблем химической физики РАН, г. Москва

Взаимодействие двух молекул галогенидов щелочных металлов при энергиях выше тепловых является характерным примером многоканальной столкновительно-индуцированной диссоциации в четырехатомных системах, приводящей к образованию ионов и ионных комплексов. В нашей лаборатории в скрещенных молекулярных пучках были определены функции возбуждения $\sigma = \sigma(E_{\text{col}})$ катионов Cs⁺, Rb⁺, CsRbCl⁺ и CsRbI⁺ в реакции CsCl + RbI в диапазоне энергий столкновения E_{col} от 2.7 до 9 эВ. Динамика этой реакции при таких E_{col} может быть с хорошей точностью описана в рамках квазиклассического траекторного моделирования на одной ионной поверхности потенциальной энергии, равной сумме шести парных межйонных потенциалов U в усеченной форме Риттнера $U(R) = A \exp(-R/\rho) \pm 1/R - (\alpha_1 + \alpha_2)/2R^4 - C/R^6$ (в атомной системе единиц). Здесь R — межъядерное расстояние, а α_1 и α_2 — поляризуемости соответствующих ионов.

Межйонные потенциалы в молекулах CsCl, RbI, CsI и RbCl достаточно надежно установлены из спектроскопических данных. Мы использовали измеренные функции возбуждения катионов в реакции CsCl + RbI для уточнения параметров потенциалов взаимодействия Cs⁺-Rb⁺ и Cl⁻-I⁻ *одноименно* заряженных ионов. Особенно важным является определение т.н. *параметров мягкости* ρ , к изменению которых динамические характеристики реакции наиболее чувствительны. Область оптимальных пар параметров $\rho_+ = \rho(\text{Cs}^+-\text{Rb}^+)$, $\rho_- = \rho(\text{Cl}^--\text{I}^-)$ была найдена с помощью аппарата линейных средних квадратических регрессий, когда зависимость сечения данного канала реакции от параметров потенциалов при каждой фиксированной энергии E_{col} аппроксимируется линейной функцией. Центр области отвечает значениям $\rho_+ = 0.8085$ Бор, $\rho_- = 2.0895$ Бор.

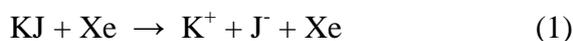
Основные результаты работы подробно изложены в статье В. М. Азриель, В. М. Акимов, Л. Ю. Русин, М. Б. Севрюк, Химическая физика, 2010, т. 29, № 5, с. 3–19.

**ТРАЕКТОРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ
НЕАДИАБАТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ МОЛЕКУЛ KJ
В СТОЛКНОВЕНИЯХ С АТОМАМИ КСЕНОНА**

В. М. Азриель, В. М. Акимов, Л. Ю. Русин

Институт энергетических проблем химической физики РАН, г. Москва

Методом траекторного моделирования динамика столкновительно-индуцированной диссоциации в системе KJ + Xe исследована в диапазоне энергий столкновения от 0 до 50 эВ. Расчет показывает, что распад молекул KJ может происходить как по ионному, так и по нейтральному каналам в соответствии со следующей схемой:



Ионный и ковалентный термы молекулы KJ имеют радиус пересечения 21,66 а.е., и, как следствие, оба канала демонстрируют сечения одного порядка при энергиях выше порога, составляющего для каналов (1) и (2) соответственно 4,6 эВ и 3,34 эВ в случае “холодных”, т.е. обладающих нулевой внутренней энергией молекул.

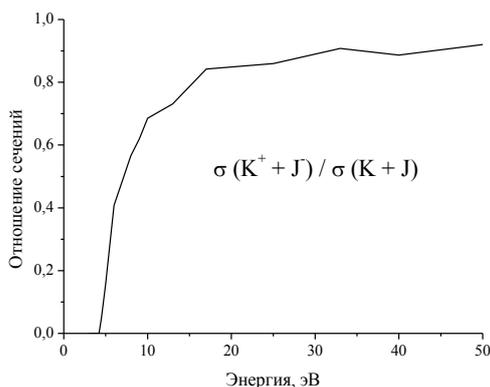


Рис. 1. Зависимость отношения сечений каналов диссоциации молекул KJ на ионные и нейтральные продукты от энергии столкновения в диапазоне энергий от 0 до 50,0 эВ

На рисунке 1 приведена расчетная зависимость отношения сечений диссоциации молекулы KJ на ионные и нейтральные продукты от энергии столкновения. Видно, что это отношение быстро увеличивается с ростом энергии столкновения от порога реакции диссоциации на ионы, достигает значения 0,7 при энергии 10 эВ и асимптотически увеличивается, приближаясь к единице, с ростом энергии столкновения до нескольких десятков электрон-вольт.

**ИССЛЕДОВАНИЯ ДЕТАЛЬНОЙ ДИНАМИКИ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ
ПРОЦЕССОВ МЕТОДОМ ВИЗУАЛИЗАЦИИ
ТРАЕКТОРИИ СТОЛКНОВЕНИЯ**

В.М. Азриель, Д.Б. Кабанов, Л.Ю. Русин

Институт энергетических проблем химической физики РАН

Разработанные методы траекторного математического моделирования динамики элементарных процессов опираются на статистическое усреднение по нескольким кинематическим параметрам столкновения, результатов расчета множества траекторий, т.е. на статистическое описание динамики взаимодействия.

Естественным развитием статистической динамики являются исследования детальной динамики, элементарных процессов, т.е. зависимости их механизма от каждого из начальных и кинематических условий столкновения при отсутствии или минимальном усреднении по другим параметрам.

При детальном рассмотрении траектория представляет собой набор попарных расстояний между атомами, рассчитанных для каждого шага траектории, при этом количество шагов траектории может достигать нескольких десятков тысяч. Пошаговое исследование даже одной такой траектории представляет собой трудоемкую задачу. Поэтому для исследований детальной динамики элементарных процессов необходим информативный метод, позволяющий пошаговое исследование траектории и сравнение энергетических и структурных характеристик процесса на каждом шаге траектории, и при этом обладающий существенно меньшей трудоемкостью. Одним из методов отвечающим данным критериям является метод, основанный на анализе визуализированных траекторий, рассчитанных для заданных начальных кинематических параметров, что позволяет детализировать механизм столкновения и определить влияние каждого начального параметра на его исход.

Программное обеспечение, разработанное для этих целей, позволяет рассчитать траекторию с заданными кинематическими параметрами, и отобразить движение частиц относительно выбранного центра масс системы и дополнительную информацию о траектории. Этот пакет программ использован для исследований динамики трехтельной рекомбинации.

**КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ КЛАСТЕРОВ ФОСФОРСОДЕЖАЩИХ МОЛЕКУЛ
С МОЛЕКУЛАМИ АЦЕТОНА. РАСЧЕТЫ КОНСТАНТ МАГНИТНОГО
ЭКРАНИРОВАНИЯ ЯДЕР ФОСФОРА ^{31}P В РАСТВОРАХ**

Р. М. Аминова, Э. Р. Мартыничук, А. В. Аганов, Д. В. Чачков

Казанский (Приволжский) федеральный университет

В настоящее время, в силу необычайно широких экспериментальных возможностей, спектроскопия ЯМР стала одним из основных методов изучения структуры и динамики вещества в растворе и в твердой фазе. В связи с этим в последние годы вновь резко возрос интерес к теоретическим вычислениям констант ядерного магнитного экранирования на неэмпирическом уровне. Параметры ЯМР отражают малейшие изменения в электронной и пространственной структуре молекулярной системы и зависят от многих факторов, включая внутри- и межмолекулярные взаимодействия.

Целью данной работы является, с одной стороны, анализ возможностей современных методов квантовой химии и молекулярной динамики для моделирования структуры молекулярных кластеров из молекул растворенного вещества и сольватной оболочки растворителя. Другое важное направление исследований – проведение расчетов констант ядерного магнитного экранирования σ и проблема предсказания химических сдвигов ядер фосфора ^{31}P в сольватированных молекулярных системах. Такая задача непосредственно связана с трудной проблемой интерпретации экспериментальных значений химических сдвигов и особенно актуальна в свете современных исследований взаимосвязи «структура-свойство» в супрамолекулярных системах и наноструктурах, а также при изучении биофизических и биохимических процессов в биологии и медицине.

В работе проведены расчеты констант σ фосфора ^{31}P в молекулярных кластерах из производных фосфина и бетаина с разным числом молекул ацетона, используя смешанные дискретно-континуальные описания с применением методов квантовой механики и молекулярной механики, различные варианты поляризованной континуальной модели. Изучается возможность использования для этих целей методов молекулярной динамики. Вычисления проведены в рамках теории функционала плотности DFT с использованием калибровочно-инвариантных атомных орбиталей и базисных наборов 6-31G(d,p) и 6-31++G(d,p).

Работа поддержана грантом НШ-6267.2010.2.

**КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
ИНТЕНСИВНОСТЕЙ В СПЕКТРАХ ГИПЕРКОМБИНАЦИОННОГО
РАССЕЯНИЯ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ**

А.А.Анашкин, Т.Г.Бурова

Саратовский государственный университет

Предложено распространить метод прямого квантово-механического расчета, ранее применявшийся для анализа распределения интенсивностей в спектрах резонансного комбинационного рассеяния и двухфотонного поглощения многоатомных молекул, на спектры резонансного гиперкомбинационного рассеяния (РГКР). Это позволило описать указанные виды спектров с единой точки зрения, опираясь на общий набор параметров. Проведены расчеты распределения интенсивностей в спектрах циклических молекул как в приближении Франка-Кондона, так и в приближении Герцберга-Теллера. Результаты расчетов показали: 1) недостаточность использования приближения Франка-Кондона для получения удовлетворительного согласия с экспериментальными данными; 2) необходимость учета вклада возбужденных электронных состояний (ВЭС), ближайших к «резонансному», особенно принимая во внимание значение сил осцилляторов соответствующих переходов и разности энергий возбуждающего излучения и электронного перехода; 3) значительную роль электронно-колебательного взаимодействия и эффекта Герцберга-Теллера.

Получены относительные интенсивности линий в спектрах РГКР фторбензола (резонанс с переходом в первое возбужденное электронное состояние), хлорбензола (резонанс с переходом во второе ВЭС) и аденина (резонанс с третьим ВЭС) с учетом вклада 5-10 ближайших к «резонансному» ВЭС. Полученные данные свидетельствуют о наличии общих черт распределения интенсивностей в спектрах РГКР и РКР низкосимметричных молекул. Все наиболее интенсивные в спектрах РКР линии оказались интенсивными и в спектрах РГКР. Отмечено сходство распределения интенсивностей и среди линии средней интенсивности. Достигнуто удовлетворительное соответствие результатов расчета экспериментальным данным.

**ПОЛНЫЙ РАСЧЕТ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА МОЛЕКУЛЫ
(22S,23S)-28-ГОМОБРАССИНОЛИДА
В ДВУХ ВОЗМОЖНЫХ КОНФОРМАЦИЯХ.**

В.М. Андрианов, М.В. Королевич

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

Брассиностероиды (БС) – новый класс стероидных фитогормонов, проявляющих высокую биологическую активность. Она, в частности, связана с 22S,23S-диольной структурой в стероидной боковой цепи. Наличие объемной боковой цепи с длинной цепочкой связей С–С в структуре БС предполагает большие возможности для конформационных переходов в пределах этой цепи при переходе из кристаллического состояния в раствор. В связи с этим актуален вопрос о связи биоактивности БС со структурой боковой цепи и ее проявлением в ИК спектрах. **Цель работы** заключалась в определении оптимальной структуры боковой цепи в растворе (22S,23S)-28-гомобрассинолида и интерпретации ИК спектра этой молекулы в двух конформациях боковой цепи (кристаллическое состояние и раствор) на основе полного расчета частот и интенсивностей нормальных колебаний и моделирования спектральной кривой оптической плотности.

Для решения этих задач нами использовался классический анализ нормальных колебаний методом молекулярной механики (ММ) в сочетании с квантово-химической оценкой абсолютных интенсивностей, соответствующих интегральным интенсивностям ИК полос поглощения. Конформационный анализ боковой цепи проведен методом ММ, а оптимизация геометрии каждого конформера – квантово-химическим методом РМЗ. В результате получен набор конформеров, из которых для решения колебательной задачи отобран наиболее стабильный, а также реализующийся в кристалле. Сопоставительный анализ результатов расчета колебательных спектров двух конформеров молекулы (22S,23S)-28-гомобрассинолида (наиболее интенсивных характеристических полос поглощения ИК спектров этой молекулы в области 1500–900 см⁻¹) показал, что различия конформации боковой цепи приводят к изменениям форм ряда нормальных колебаний с близкими или совпадающими частотами, следствием чего является изменение интенсивностей соответствующих полос поглощения.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (грант № Ф09-088).

**МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИЙ ГИДРОЛИЗА ЦИКЛИЧЕСКИХ
НУКЛЕОЗИДМОНОФОСФАТОВ ПО ДАННЫМ РАСЧЕТОВ
КОМБИНИРОВАННЫМ МЕТОДОМ КВАНТОВОЙ И
МОЛЕКУЛЯРНОЙ МЕХАНИКИ**

Н. Н. Андрийченко, М. Г. Хренова

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

Циклические нуклеозидмонофосфаты и продукты их гидролиза играют важную физиологическую роль в живых организмах. Целью данной работы было исследование механизма гидролиза циклического гуанозинмонофосфата (цГМФ) и его димера (ц-ди-ГМФ) в водном окружении.

Моделирование механизма реакции гидролиза осуществлялось комбинированным методом квантовой и молекулярной механики (КМ/ММ) в варианте электронного внедрения. Первичная релаксация структуры проводилась методом молекулярной динамики в программном пакете NAMD 2.6 с использованием силового поля CHARMM.

Для описания квантовой подсистемы (субстрат и цепочка молекул воды) применялась теория функционала электронной плотности (DFT) с гибридным функционалом B3LYP в базисе cc-pVDZ. Рассмотрение молекулярно-механической подсистемы (кластер из молекул воды) осуществлялось в силовом поле AMBER.

По результатам моделирования установлено, что гидролиз цГМФ в водном растворе проходит по ассоциативному механизму. Лимитирующей является стадия образования интермедиата с пентакоординированным атомом фосфора.

На основании расчетов равновесных геометрических параметров реагентов и продуктов сформулировано предположение, что гидролиз димера (ц-ди-ГМФ) в водном растворе идет по ассоциативному механизму, сходному с реакцией гидролиза мономера (цГМФ).

ГРАФЕН – НАНОТРУБНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

А.А. Аргюх, Л.А. Чернозатонский

*Учреждение Российской академии наук Институт биохимической физики им.
Н.М. Эмануэля РАН*

В [1] показано, что соединение полимера с фуллереном является перспективным материалом для применения в качестве фотоэлемента или фотодиода, так как обеспечивает высокое разделение зарядов и эффективный транспорт электронов. Фуллерен в соединении с полупроводником может быть использован как фотодиод или фотоэлемент. В 2007 году впервые был синтезирован материал, состоящий из фуллеренов ковалентно прикрепленных к внешней стенке УНТ [2].

В данной работе исследованы различные конфигурации ковалентных и молекулярных соединений, определены оптимальные, рассчитаны барьеры реакций присоединения C₆₀ к нанотрубкам. Все исследуемые конфигурации являются энергетически устойчивыми. Показано, что наиболее энергетически выгодным является 2+4 циклоприсоединение, наименее - 6+6 циклоприсоединение. Барьер присоединения для первого случая равен 2.63 эВ, для второго – 3.12 эВ, барьеры диссоциации – 0.97эВ и 1.1 эВ, соответственно.

Исследуемые структуры являются многообещающими для применения в солнечных батареях, так как углеродные нанотрубки хорошо проводят и разделяют заряд.

1. C. Li, Y. Chen, Y. Wang, Z. Iqbal et.al, J.Mater. Chem, 17, 2406-2411 (2007).
2. A. G. Nasibulin et.al., Nature Nanotechnology 2, 156 - 161 (2007).

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЗАХВАТА ЭЛЕКТРОНА СВЯЗАННЫМ ПРОТОНОМ ОКСИКИСЛОТ А-ОН В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Артюхов В.И., Зубков А.С., Неделина О.С., Чернозатонский Л.А.

*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской Академии Наук,
Россия, 119334, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4, тел: +7(495)939-7469, факс:
+7(495)137-4101, E-mail: aszubkov@gmail.com*

Недавно было установлено, что в конденсированной среде (замороженном при 77К водном растворе) оксикислоты способны захватывать электрон низкой энергии (даже менее 1 эВ), после чего возможна диссоциация получившегося отрицательного молекулярного иона с образованием атома водорода или передача избыточного электрона вторичному акцептору. Модельной системой для первого случая может служить водный раствор оксикислоты, содержащий низкоэнергетические электроны (например, фотоинжектированные), а для второго – содержащий, помимо этого, низкую концентрацию вторичного акцептора (недостаточную для прямого переноса электрона на него от источника; диффузные эффекты исключаются за счёт использования конденсированной среды). Во втором случае молекулы оксикислоты образуют электрон-транспортную сеть, по которой электрон может попасть на вторичный акцептор.

Нами проведено моделирование процессов захвата электрона оксикислотой в водной среде и последующей диссоциации электрон-аддукта с образованием атома водорода, а именно определение энергетических характеристик этих процессов и установление области локализации избыточного электрона на молекуле (в методике программы MP2). Для изучения были выбраны такие оксикислоты, как фосфорная, серная и борная в различных состояниях протонирования, а также уксусная и муравьиная. Влияние водной среды учтено путём использования модели поляризуемого континуума (при этом расчётные значения энергии депротонирования оксикислот в «основной» зарядовой форме находятся в согласии с реальными значениями).

Полученные данные позволяют сделать следующие выводы.

1) Для оксикислот в «основной» зарядовой форме отдача в раствор протона термодинамически предпочтительна по сравнению с отдачей атома водорода.

2) Для оксикислот в «основной» зарядовой форме захват электрона энергетически выгоден.

3) Энергии, высвобождающейся в результате захвата электрона, достаточно для того, чтобы затем мог отщепиться атом водорода, и недостаточно для отщепления протона.

4) для оксикислот избыточный электрон локализован вблизи протона – между электроном и О-Н группой возникает заряд-дипольное взаимодействие.

Эти результаты могут способствовать прояснению широко обсуждаемого механизма протон-связанного переноса электрона (одноэлектронного транспорта) в биосистемах.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРЕХМЕРНОЙ СТРУКТУРЫ LVV-ГЕМОРФИНА-7

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

Институт физических проблем, Бакинский Государственный Университет

Теоретическими методами исследовано пространственное строение опиоидного пептида LVV-геморфина-7. На первом этапе в рамках механической модели изучены конформационные профили данной молекулы. Установлено, что энергетически предпочтительными для исследуемого пептида являются структуры, напоминающие петлю и характеризующиеся поворотом цепи на центральном тетрапептидном участке $\text{Tyr}^4\text{-Thr}^7$, аминокислотная последовательность которого соответствует геморфину-4. В таких конформациях остатки Tyr и Thr располагаясь в цис-позиции относительно Pro, максимально сближены в пространстве, при этом плоскости их колец составляют угол 90° или 0° . Проведенные на последующем этапе квантовохимические расчеты показали, что именно указанные структуры обладают наименьшим дипольным моментом, что объясняется равномерностью распределения в них отрицательного и положительного зарядов. В результате изучения молекулярной динамики во временном интервале 10 нс были оценены вероятные состояния пространственной структуры пептида в области локальных минимумов. Выявлено, что за время симуляции молекулярного движения С-концевой участок Gln-Arg-Phe молекулы пространственно сближается с его N-концевой частью, в результате чего межатомные расстояния аминокислотных остатков Val² и Phe¹⁰ укорачиваются на 2Å, центральная же часть пептида демонстрирует конформационную жесткость. За время симуляции расстояние между C^α атомами остатков Tyr⁴ и Thr⁷ остается неизменной, небольшое сближение происходит лишь между атомами остатков Tyr⁴ и Thr⁶, в результате чего пептидная молекула приобретает еще более компактную форму. На основе полученных данных проведено компьютерное моделирование трехмерной структуры LVV-геморфина-7.

**СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ
МЕТИЛ-β-D-ГЛЮКОПИРАНОЗИДА И ВОДРОДНАЯ СВЯЗЬ**

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

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

²*Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, Минск*

В соответствие с результатами моделирования, проведенного авторами ранее, структуры и ИК спектра молекулы метил-β-D-глюкопиранозида валентные колебания связей ОН проявляются в интервале 3552 – 3537 см⁻¹. Центр тяжести полосы в области 3300 – 3750 см⁻¹ измеренного спектра соответствует 3310 см⁻¹. Сдвиг полосы, составляющий приблизительно 240 см⁻¹, ее аномально большие интенсивность и ширина, сложная форма указывают на наличие в образце комплексов с водородной связью (Н-связь). Как влияет водородная связь на строение на ИК спектр метил-β-D-глюкопиранозида?

Методом функционала плотности (B3LYP) в базисе 6-31+G(d) с использованием комплекса программ Gaussian'03 построены структурно-динамические модели простейших комплексов с Н-связью (Н-комплекс), состоящих из димеров молекул метил-β-D-глюкопиранозида. Минимизированы энергии, оптимизированы структуры, рассчитаны электрооптические параметры, силовые постоянные и частоты нормальных колебаний и распределение интенсивности в ИК спектрах.

Из результатов моделирования следует, что исследуемый образец метил-β-D-глюкопиранозида состоит из Н-комплексов различного строения. Помимо межмолекулярной в некоторых из них образуется внутримолекулярная Н-связь. Энергии образовавшихся Н-связей в простейших Н-комплексах, представленных димерами, находятся в интервале 1,41- 3,89 Ккал/моль. Вполне вероятно образование Н-комплексов более сложного строения, состоящих из большего числа молекул. Все эти Н-комплексы спектрально различимы. Измеренный ИК спектр, имеющий диффузный характер, формируется совокупностью спектров всех возможных комплексов с Н- связью.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ
СПЕКТРОВ ЦИКЛОГЕКСАНОЛА В РАЗЛИЧНЫХ
ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЯХ**

Л.М. Бабков¹, Н.А. Давыдова², Е.А. Моисейкина¹

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

²*Институт физики НАН Украины, Киев*

Методом нейтронографии и рентгеноструктурного анализа установлены четыре полиморфные модификации циклогексанола, структуры которых в значительной степени определяются водородной связью (Н-связь), и четыре конформера молекулы, различающихся ориентацией гидроксильной группы.

Измерены колебательные спектры циклогексанола в жидком состоянии при разных температурах и в двух полиморфных кристаллических модификациях. Предварительный анализ спектров указывает на наличие в образце водородных связей. Спектры полиморфных модификаций отличаются друг от друга. Причиной является различие в упаковках, на которые существенно влияет Н-связь, и возможное преобладание в них конформеров определенного строения.

Для теоретического обоснования и проверки этого предположения методом функционала плотности (B3LYP) в базисе 6-31+G(d) с использованием комплекса программ Gaussian'03 построены структурно-динамические модели конформеров молекул циклогексанола, различающихся ориентацией гидроксильной группы, и различных Н-комплексов (цепочечный ассоциат, циклические тример и тетрамер) конформеров одного типа.

Минимизированы энергии, оптимизированы структуры, рассчитаны дипольные моменты, поляризуемости, силовые постоянные и частоты нормальных колебаний в гармоническом приближении, распределение интенсивности в ИК спектрах и сечение рассеяния в спектрах КР.

На основании анализа результатов моделирования установлено соответствие между структурами Н-комплексов различных конформеров и полиморфными модификациями, дана интерпретация измеренных спектров.

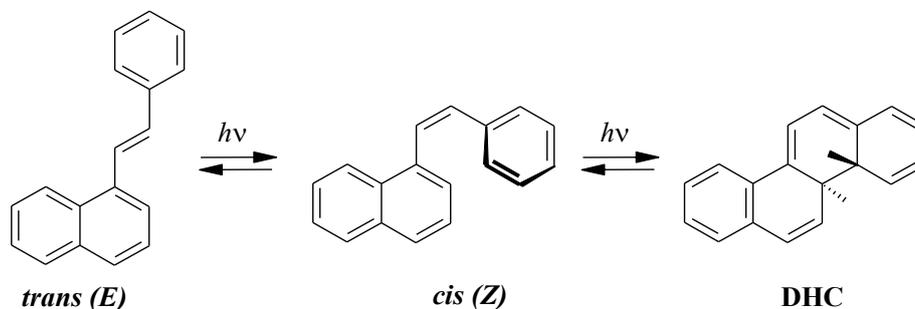
РАСЧЕТЫ ПУТЕЙ ФОТОИЗОМЕРИЗАЦИИ И ФОТОЦИКЛИЗАЦИИ СТИРИЛНАФТАЛИНОВ И ПРОИЗВОДНЫХ

М.Ф.Будыка

Институт проблем химической физики Российской академии наук,

г. Черноголовка, E-mail: budyka@icp.ac.ru

Две основные внутримолекулярные фотохимические реакции диарилэтиленов (ДАЭ) - фотоизомеризация и фотоциклизация - могут протекать по диабатическому или адиабатическому пути. Имеется много примеров адиабатической *цис-транс* фотоизомеризации, в то время как круг соединений, вступающих в адиабатическую *транс-цис* фотоизомеризацию, ограничен производными 1-стирилнафталина (1SN). Предположения об адиабатическом характере фотоизомеризации основаны на фактах образования продуктов фотоциклизации – производных дигидрохризена (ДНС) – в одноквантовом процессе при возбуждении *транс*-изомера, что рассматривается как свидетельство о промежуточном участии возбужденного *цис*-изомера, поскольку фотоциклизация протекает только в S_1 -состоянии.



В докладе рассматриваются результаты расчетов поверхностей потенциальной энергии S_1 -состояния в области координат реакций фотоизомеризации и фотоциклизации для 1SN и некоторых его производных. Расчеты показали, что возможен прямой переход от *транс*-изомера через "перпендикулярный" и "перациклический" минимумы к ДНС минуя область координат *цис*-изомера. На основании полученных данных делается вывод, что образование продукта фотоциклизации в одноквантовом процессе при возбуждении *транс*-изомера не обязательно свидетельствует об адиабатическом характере реакции фотоизомеризации, поскольку может протекать без участия *цис*-изомера.

**КВАНТОВАЯ ХИМИЯ - НАСТОЛЬНЫЙ ИНСТРУМЕНТ
ЭКСПЕРИМЕНТАТОРА? СРАВНЕНИЕ ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИХ
МЕТОДОВ С ИХ ПОСЛЕДНИМИ ВЕРСИЯМИ (ПАКЕТ МОРАС 2009)**

Р.Ф. Васильев, А.А. Володькин, А.В. Трофимов, Ю.Б. Цаплев

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук

Квантовохимические методы непрерывно совершенствуются (усложняются). Завершающий шаг расчёта — сравнение результатов с опытом. Как правило, расчётные значения постепенно приближаются к экспериментальным по мере усложнения методики - перехода от минимального набора ко всё большему набору базовых функций. Приближение происходит отнюдь не монотонно. Кроме того, следует иметь в виду ряд естественных ограничений для количественной интерпретации, связанных с нестрогостью и приближённым характером любой модели – как *ab initio*, так и полуэмпирической (п.э.). Модели не исключают, но, пожалуй, «в поисках золотой середины» (Л.А. Грибов) начинают дополнять друг друга: данные *ab initio* для отдельных соединений вводят при параметризации п.э. программ, а п.э. расчёты геометрии часто являются предварительным этапом процедуры *ab initio*. Для новых соединений, энергетика которых неизвестна, выбрать надежный вариант расчета трудно. Для экспериментатора всё же предпочтительнее п.э. программы, которые просты в обращении и дружелюбны, так что ими можно пользоваться, "сосредоточившись на научной проблеме и не вдаваясь в квантовую и термодинамическую экзотику" (M.J.S. Dewar). Этим требованиям отвечает пакет "дьюаровских" п. э. методов МОРАС и поздние версии МОРАС 2007 и МОРАС 2009.

В докладе даны примеры применения МОРАС для изучения строения, энергетики, реакционной способности, др. свойств ряда групп органических соединений, в том числе с переходом на электронновозбужденную поверхность потенциальной энергии (фенольные антиоксиданты, пероксиды, свободные радикалы, хемиллюминофоры).

**ОЦЕНКА ТОЧНОСТИ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО ВЫЧИСЛЕНИЯ
ИНТЕНСИВНОСТЕЙ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ
МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ**

Е.В.Васильев, А.И. Павлючко

Московский государственный строительный университет

Нами были произведено квантово-химическое вычисление интенсивностей фундаментальных полос поглощения для 35-ти гетероатомных (H, C, O, N, O, F, Cl, Br, S) органических соединений для которых имелись высококачественные экспериментальные ИК спектры для газовой фазы. Численное интегрирование вычисленной и экспериментальной зависимости оптической плотности от волнового числа позволило сопоставить вычисленные и абсолютные интенсивности, как отдельных полос поглощения, так и групп полос для различных интервалов волновых чисел. Использовался 6-311G(3df,3pd) базис с применением MP2 метода учета электронных корреляций.

Сравнение вычисленных и экспериментальных интенсивностей на интервале $575 — 4000 \text{ см}^{-1}$ показало, что в интенсивность вычисленных полос поглощения в среднем на 25% выше экспериментальной интенсивности при среднеквадратичном отклонении 8%. Хорошо воспроизводятся интенсивности характеристичных валентных колебания концевых связей (например, C-H и C=O) с большими амплитудами. Среднее завышение рассчитанной интенсивности таких полос поглощения составило 5% при среднеквадратичном отклонении 2%.

Детальное сравнение вычисленных и экспериментальных интенсивностей для отдельных полос поглощения показало, что величина их отклонения хорошо переносится в ряду полос со сходными формами колебаний (например, для изменения HCH и CCH углов).

При неучете в квантово-химическом расчете электронных корреляций величина завышения вычисленных интенсивностей колебательных полос поглощения существенно (в среднем в три раза) возрастает.

Работа поддержана грантом РФФИ N 08-03-00630.

**МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ДИМЕРЕ
п-Н-БУТИЛОКСИБЕНЗИЛИДЕН-п`-ТОЛУИДИНА:
ТЕРМИНАЛЬНАЯ КОНФИГУРАЦИЯ**

Т.Г. Волкова, И.О. Стерликова, Н.А. Магдалинова, А.А. Сулова

Ивановский государственный университет

Межмолекулярные взаимодействия влияют не только на механизм протекания химических реакций, но и определяют существование конденсированных фаз и их свойства. Особое место занимают анизотропно-молекулярные системы, например нематические жидкие кристаллы (НЖК), для которых характерна специфическая локализация межмолекулярных взаимодействий.

Объектом данного исследования является п-н-бутилоксибензилиден-п`-толуидин, относящийся к классу НЖК.

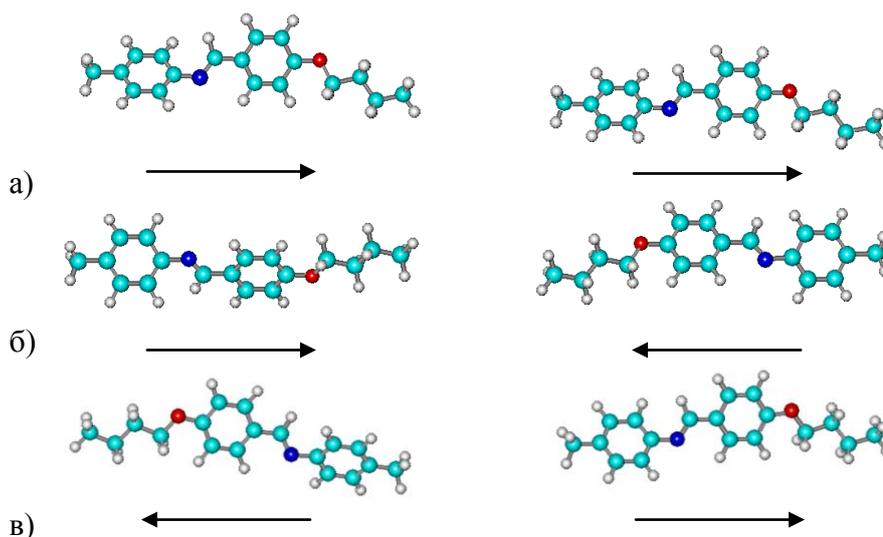


Рис. 1. Модели димеров в терминальной конфигурации (стрелками указано направление дипольных моментов).

Оптимизация геометрии исследуемых молекулярных систем и декомпозиция энергии взаимодействия в димерах по методу Моракумы проводилась с использованием метода HF/6-31 ++G** (GAMESS).

Определены составляющие, вносящие основной вклад в энергию взаимодействия двух молекул п-н-бутилоксибензилиден-п`-толуидина в рассматриваемых моделях.

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

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ВОДОРОДА НА КЛАСТЕРЕ Pt₂Ir₂

Г.Г. Гарифзянова, Д.В. Чачков, А.Г. Шамо

Казанский государственный технологический университет

Современные квантово-химические методы являются важным инструментом изучения механизмов процессов на металлических катализаторах групп платиновых металлов, в частности, в реакциях гидрирования углеводородов.

С использованием различных методов функционала плотности нами были проведены расчеты геометрических параметров биметаллического нанокластера Pt₂Ir₂. Была рассмотрена зависимость структуры кластера от мультиплетного состояния.

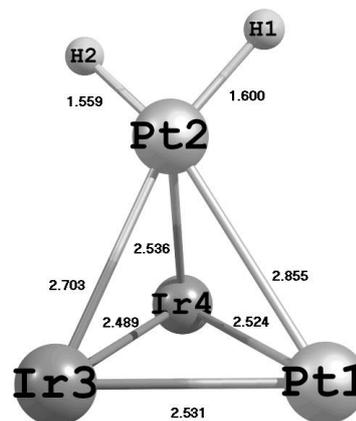


Рис. 2. Геометрические структуры кластера Pt₂Ir₂H₂ (метод B3LYP/LanL2DZ).

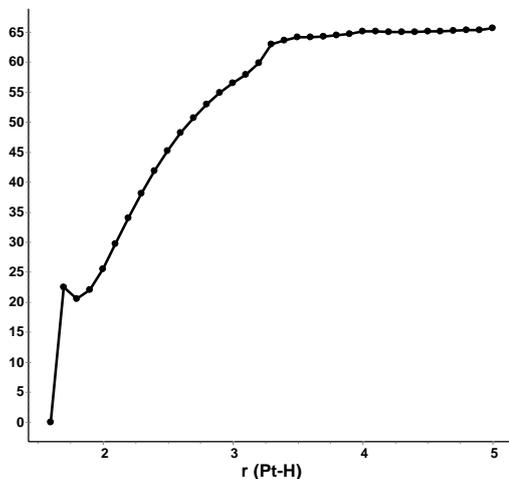


Рис. 1. Кривая изменения поверхности потенциальной энергии (ППЭ) в зависимости от длины связи Pt-H (Å).

Была изучена адсорбция молекулы водорода на ромбический кластер Pt₂Ir₂ (с мультиплетностью 1) с использованием процедуры сканирования ППЭ методом B3LYP/LanL2DZ. Сканирование по связи Pt-H приводит к более энергетически выгодной тетраэдрической структуре кластера (рис.2) при длине связи в 1.6 Å. Были исследованы различные положения атома водорода на получаемом кластере Pt₂Ir₂H₂.

Расчеты выполнены с использованием ресурсов Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (09-03-97013-р_поволжье_a).

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ДЕЙТЕРОЭФФЕКТ В БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНОЙ ДЕЗАКТИВАЦИИ НИЗШЕГО ТРИПЛЕТНОГО СОСТОЯНИЯ АНТРАЦЕНА И НАФТАЛИНА

Е.А. Гастилович*, Л.В. Волкова**, В.Г. Клименко*, Р.Н. Нурмухаметов*

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

**Московский государственный технический университет «МАМИ»

Неадиабатическое (NA) приближение, где в качестве промотирующих колебательных мод (с частотами ν_p и нормальными координатами ξ_p) учтены все неплоские моды, использовано для исследования внутримолекулярных взаимодействий, обуславливающих безызлучательный переход $T_1^s(\pi\pi^*) \rightarrow S_0$ (деградацию) с плоских триплетных подуровней ($s = z, y$) низшего электронного состояния T_1 с константами скорости K_{dg}^s . Соответствующая расчетная модель включает в себя адиабатическое VISO (вибронно-индуцированное спин-орбитальное: $VIB_p + SO^s$) взаимодействие (вносящее поправку в мультиплетность состояний) и собственно NA взаимодействие. Результирующее внутримолекулярное взаимодействие определяется квадратом матричного элемента $(U_{NA}^s)^2$, при этом $K_{dg}^s \sim (U_{NA}^s)^2$. Для сравнения расчета с экспериментом использованы литературные данные о дезактивации состояний T_1^s , полученные магнитооптическим методом.

Относительные расчетные значения $K_{dg}^z : K_{dg}^y$ в каждой исследованной молекуле (нафталин (NP), и его дихлорпроизводные (α NP и β NP)), дейтеропроизводные (DNP) и (DAC) нафталина и антрацена), а также изменения K_{dg}^{zy} в ряду нафталинов и в AC, DAC, согласуются с экспериментом. Исследование влияний внутримолекулярных взаимодействий на $(U_{NA}^s)^2$ показало следующее. Использование неплоских промотирующих мод передает нормальный эффект дейтерирования. Существенно разное соотношение K_{dg}^s в молекулах α NP и β NP определяется ориентацией неподеленной пары σ -электронов Cl (в основном вдоль связи C–Cl). Хлор-заместители в нафталинах определяют значения K_{dg}^s , но незначительно изменяют VISO взаимодействие в углеродном $(VISO)_C$ фрагменте. Причем, $(VISO)_C$ индуцируются взаимодействиями главным образом по координатам ξ_{CH} . Не обнаружена зависимость K_{dg}^{zy} от числа ξ_{CH} . В SO взаимодействиях выявлен компенсационный эффект.

Е.А. Гастилович, Л.В. Волкова, В.Г. Клименко, Р.Н. Нурмухаметов // *Опт. и спектр.* 2011.

СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ МОЛЕКУЛ МИОМОДУЛИНОВ

Н.М. Годжаев, Н.А. Ахмедов, Р.М. Аббаслы, Л.И. Исмаилова

*Бакинский Государственный Университет,
Институт физических проблем, г.Баку, Азербайджан*

Семейство пептидных молекул миомодулина, найденных в нейронах моллюска *Aplysia*, относится к нейропептидам. Известно, что миомодулины оказывают модулирующее действие на возбудимость нейронов и мембранные токи. С помощью этих нейротрансмиттеров можно представить электро-физиологические свойства сенсорных нейронов. Целью данной работы является исследование пространственных структур молекул миомодулинов А, D, F:

Pro1-Met2-Ser3-Met4-Leu5-Arg6-Leu7-NH₂ (миомодулин А)

Gly1-Leu2-Ser3-Met4-Leu5-Arg6-Leu7-NH₂ (миомодулин D)

Ser1-Leu2-Asn3-Met4-Leu5-Arg6-Leu7-NH₂ (миомодулин F).

Исследование пространственной структуры молекул миомодулинов проводилось с помощью метода теоретического конформационного анализа. Расчет выполнялся в рамках механической модели молекул с учетом невалентных, электростатических, торсионных взаимодействий и энергии водородных связей. Пространственное строение гептапептидных молекул миомодулинов А, D и F исследовалось фрагментарно. На первом этапе изучены конформационные возможности N-концевых тетрапептидных фрагментов и C-концевого тетрапептидного участка. Затем на основе полученных результатов тетрапептидов была рассчитана пространственная структура всех молекул. Расчет показал, что пространственная структура молекул миомодулинов А, D и F может быть представлена десятью стабильными формами основной цепи. Молекулы миомодулинов А и D имеют одинаковую низкоэнергетическую структуру, а миомодулин F имеет отличную от них глобальную конформацию. Полученные результаты могут быть использованы при выяснении вопросов биологической активности, для связи функции этих молекул с их структурой и для целенаправленного синтеза аналогов, моделирующих вполне определенные конформации природных молекул.

МОДЕЛИРОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ ПИРИДИНКАРБОКСИЛЬНЫХ КИСЛОТ

О.Н. Гречухина, Д.М. Нуралиева, П.М. Элькин

Астраханский государственный университет

Саратовский государственный технический университет

Соединения, содержащие карбоксильный (X-COOH) фрагмент, за счет водородных связей легко образуют димеры. Вопрос об интерпретации колебательных спектров димеров карбоновых кислот в диапазоне 3200-2600 см⁻¹ до настоящего времени является предметом дискуссии. В отношении пиридинкарбоксильных кислот (пиколиновой, никотиновой и изоникотиновой) и их изомеров можно сказать, что исследование ограничено рассмотрением спектрального диапазона 1350-1800 см⁻¹, в который попадает лишь одна сильная по интенсивности полоса, интерпретируемая как валентное колебание связи C=O карбоксильной группы.

Модельные расчеты спектров, осуществлены в рамках метода функционала плотности DFT/B3LYP для 12-ти различных атомных базисов: от 6-31G(d) до 6311++G(d,p). Указанные расчеты позволили сделать вывод, что можно пренебречь влиянием базиса на оптимизацию геометрических параметров, при этом качественная оценка интенсивностей полос в спектрах ИК и КР сохраняется, однако различие в расчетных значениях частот валентных колебаний связи O-H может достигать величины ~ 120 см⁻¹. Для интерпретации колебательных состояний мономеров пиридинкарбоксильных кислот этот факт принципиального значения не имеет, в димерах для отдельных базисов может иметь место ангармонический резонанс с обертонами.

На основании проведенных модельных расчетов и имеющегося эксперимента в спектрах ИК и КР предложена полная интерпретация фундаментальных колебаний исследуемых соединений, сделаны выводы о достоверности предсказательных расчетов колебательных состояний соединений, содержащих карбоксильные фрагменты, предложена методика учета ангармонического смещения полос, интерпретируемых как валентные колебания гидроксильного фрагмента в димерах с водородной связью.

ИССЛЕДОВАНИЕ СПИНОВОГО ПЕРЕХОДА Fe(II) В КОМПЛЕКСАХ С ТРИС(ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)МЕТАНОМ МЕТОДАМИ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ И КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Т. П. Грязнова^a, С. А. Кацюба^a, О. Г. Шакирова^b, Л. Г. Лавренова^b

^a Учреждение Российской академии наук Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань

^b Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского Отделения РАН, Новосибирск

Для исследования магнитного поведения металлокомплексов применяется несколько физических методов, каждый из которых имеет определенные ограничения. Относительно простым и в то же время плодотворным подходом для диагностирования спинового состояния металлов может стать совокупное применение квантово-химических расчетов и ИК-спектроскопии. Ранее мы показали [1], что расчеты с использованием функционала B3LYP и базисных наборов LanL2DZ для Fe и 6-31G* для остальных атомов хорошо предсказывают ИК спектры в основном спиновом состоянии металла. Задачей данной работы была оценка возможности квантово-химических расчетов для предсказания спектров также и в возбужденном спиновом состоянии на примере комплексов со спиновым переходом.

Сопоставление ИК-спектров исследуемых комплексов Fe(II) с трис(пиразол-1-ил)метаном, рассчитанных для разных спиновых состояний железа, с ИК-спектрограммами, зарегистрированными при температурах от -120 до 220 °С, показало, что основные различия в экспериментальных спектрах, зарегистрированных при разных спиновых состояниях Fe(II), предсказываются расчетами для катионов комплексов. Учет противоионов не приводит к значительным изменениям в рассчитанных спектрах, однако является необходимым для предсказания энергетической щели между высоко- и низкоспиновыми состояниями. На основе сравнения расчетов с экспериментом выявлены наиболее чувствительные к изменению спинового состояния металла колебания лигандов, а также показано, что основное влияние на изменение спектров комплексов при спиновом переходе оказывает изменение силового поля молекул, в то время как соответствующее изменение геометрии играет второстепенную роль.

[1] T.P. Gryaznova, S.A. Katsyuba, V.A. Milyukov, O.G. Sinyashin. J. Organomet. Chem., 695, 2010, 2586.

СИСТЕМА ВИЗУАЛЬНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛ В ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ СРЕДЕ MATLAB

В.А. Дементьев

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

Давно сложившийся комплекс программ Lev для расчета колебательных спектров сложных молекул воспроизведен с использованием средства GUIDE MatLab. Инструмент программирования GUIDE (Graphical User Interface Development Environment) позволяет создавать программы с привычным интерфейсом Windows. В то же время получаемые программы могут включать в себя всю вычислительную мощь MatLab.

Выбор языка MatLab обусловлен хорошей переносимостью программ в форме открытого кода между различными вычислительными платформами. Открытый код позволит пользователю свободно добавлять к новому комплексу свои утилиты для вычисления специфических функций от рассчитанных частот и форм колебаний молекулярной модели. В то же время, этот код детально иллюстрирует процесс построения алгоритмов на основе теории, изложенной в книге Л.А. Грибова *Колебания молекул*, М., 2008.

Программы помогают формировать модель молекулы в визуальном режиме, задавая различными способами декартовы координаты атомов, в том числе, учитывая общую и локальную симметрию модели. Назначаются естественные колебательные координаты всех типов, причем многие координаты вводятся автоматически. Программы самостоятельно распознают все характерные ближние взаимодействия колебательных координат в матрицах силовых и электрооптических параметров модели. Возможно выделение фрагментов моделей и формирование более сложных моделей из таких фрагментов с автоматическим заполнением матриц эмпирических параметров.

Комплекс дополнен утилитами, выполняющими анализ получаемых в расчете колебательных спектров с визуализацией результатов анализа. В частности, имеется утилита, дающая качественную оценку вероятности химического превращения. Описание комплекса размещено в <http://intranet.geokhi.ru/LevML>.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ СТРУКТУРЫ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ ДВУХ ТАУТОМЕРНЫХ ФОРМ МОЛЕКУЛЫ КАРНОЗИНА МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

С.Д.Демухамедова, З.И.Гаджиев

Бакинский Государственный Университет, Институт Физических проблем

Молекула карнозина представляет собой природный дипептид, состоящий из двух аминокислотных остатков - β -аланина и L-гистидина. Благодаря своим ярко выраженным антиоксидантным свойствам карнозин в организме человека выполняет важные физиологические функции, а также препятствует процессу старения. На основе карнозина, его производных и комплексов с различными переходными металлами, создаются новые лекарственные препараты, что подтверждает актуальность изучения структуры этих соединений.

В данной работе при помощи теоретического моделирования, используя неэмпирические методы квантовой химии, исследовано пространственное и электронное строение, а также ИК и Раман спектры двух таутомерных форм карнозина (рис.). Квантово-химический расчет был проведен по программе Gaussian-03 методом функционала плотности B3LYP с использованием базиса 6-31G+.

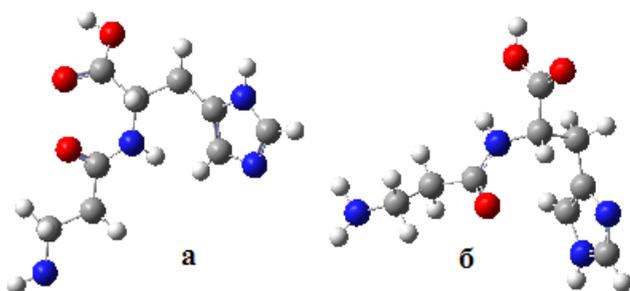


Рис. Расчетные модели карнозина N1H (а) и N3H (б)

тронное строение, а также ИК и Раман спектры двух таутомерных форм карнозина (рис.). Квантово-химический расчет был проведен по программе Gaussian-03 методом функционала плотности B3LYP с использованием базиса 6-31G+.

Проанализированы полученные частоты нормальных колебаний и интенсивности активных полос ИК и Раман спектров таутомеров карнозина. Анализ распределения потенциальной энергии рассчитанных теоретических колебательных спектров таутомерных форм карнозина N¹H и N³H был проведен с помощью программы VEDA4, которая использует в качестве входных данных файлы из уже проведенного расчета по программе Gaussian-03 и удобна для более точной интерпретации результатов расчета колебательных спектров молекул.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНОГО КОМПЛЕКСА КАРНОЗИНА С ЦИНКОМ

С.Д.Демухамедова, З.И.Гаджиев, И.Н.Алиева

Бакинский Государственный Университет, Институт Физических проблем

Карнозин – природный дипептид, содержащийся в различных тканях организма и выполняющий важные физиологические функции, обладает сильными антиоксидантными и мембранопротекторными свойствами. Карнозин образует в качестве лиганда комплексы с переходными металлами, что значительно увеличивает возможности применения лекарственных препаратов, изготовленных на его основе. Известен препарат Полапрецинк, представляющий собой полимерный комплекс карнозина с цинком. Являясь переносчиком цинка такой комплекс в организме усиливает клинический эффект как ионов цинка, так и самого карнозина.

В данной работе методами теоретического моделирования с помощью пакета прикладных программ HyperChem.8.06, рассчитаны параметры, характеризующие устойчивость полимерных комплексов, образованных таутомерными комплексами карнозина с атомами цинка. Моделирование пространственных структур исследуемых моделей полимеров проведены методом ММ⁺ с дальнейшим исследованием электронной структуры полуэмпирическим методом квантовой химии PM3. В качестве повторяющегося звена выбран рассчитанный нами ранее мономерный комплекс карнозина с цинком. Расчеты проводились для цепочек с числом повторяющихся звеньев $n= 6, 8, 10, 12, 16, 18, 20$ и 25 и для различных углов поворота одного мономерного звена относительно другого на $0^\circ, 60^\circ, 120^\circ$ и 180° . Расчеты показали, что увеличение длины полимерной цепочки приводит к значительному понижению полной энергии моделей, что подтверждает энергетическую предпочтительность образования именно полимерного комплекса карнозина с цинком. Различие в углах поворота приводит к незначительному изменению энергетических параметров, но существенно влияет на перераспределение зарядов на атоме цинка. Для полимерной модели карнозина N³N наблюдается сильное наталкивание и структуры с углом поворота 0° и 60° невозможны.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕТРАКОМПЛЕКСОВ КАРНОЗИНА С АТОМОМ МЕДИ

С.Д.Демухамедова

Бакинский Государственный Университет, Институт Физических проблем

Известный природный дипептид карнозин играет важную роль в организме человека. К числу его биологических свойств относится способность распознавать опасные для здоровья экзогенные и эндогенные молекулы и путем химического связывания, обезвреживать их, что позволяет использовать карнозин и его производные для профилактики и лечения различных заболеваний. Карнозин обладает способностью образовывать комплексы с различными катионами металлов, что расширяет возможности его применения. Тип образуемых комплексов строго зависит от катиона металла, соотношения металл: лиганд и значения рН раствора. Экспериментально наиболее изученными являются комплексы карнозина с медью. Наряду с мономерными и димерными комплексами экспериментальные исследования растворов с применением ЯМР- и ЭПР-спектроскопии показали, что в диапазоне рН 5-7 и при высоком соотношении карнозин: Cu(II) в координационном взаимодействии участвуют только атомы азота имидазольного кольца с образованием четырех связей N-Cu при участии N³-атомов.

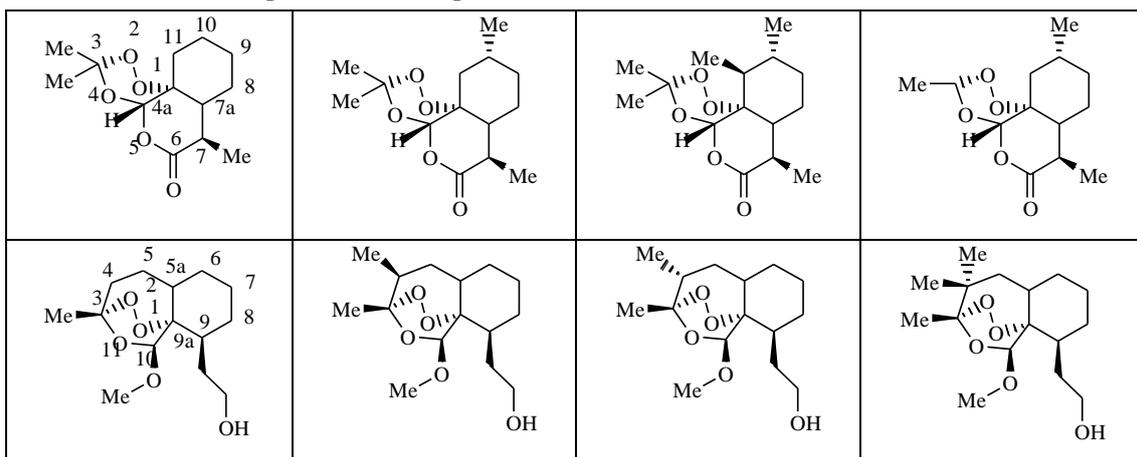
Данная работа посвящена теоретическому исследованию комплексов, состоящих из четырех молекул карнозина и одного атома меди. При этом изучалась теоретическая возможность образования тетракомплекса карнозина с атомом меди для обоих его таутомерных форм N¹H и N³H. Пространственная и электронная структуры тетракомплексов карнозина с атомом меди изучались полуэмпирическим методом квантовой химии PM3 с использованием пакета прикладных программ Nureg.Chem.8.06. Энергетически модель тетрамера на порядок стабильнее свободного карнозина и его мономерных и димерных комплексов. Расчет показал невозможность реализации модели такого комплекса карнозина N³H. Добавление к катиону меди в качестве пятого лиганда атома H приводит к более корректным значениям энергетических параметров для обоих таутомеров тетрамерного комплекса карнозина с атомом меди.

КИНЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ АРТЕМИЗИНИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Е.Т. Денисов, Т.Г. Денисова

Институт проблем химической физики Российской академии наук,
142432 Черноголовка Московской обл., просп. Акад.Семенова, 1.
E-mail: det@icp.ac.ru

Артемизинин – эффективное лекарство против малярии. В последние годы синтезируются его разнообразные аналоги. Важный фрагмент артемизинина пероксидная группа, которая под действием ионов железа генерирует свободные радикалы, что, однако, не объясняет сильное влияние на лечебную активность пероксидного препарата как заместителей, так и конформации молекулы. С целью выяснения механизма действия таких препаратов мы провели количественный кинетический анализ радикальных реакций, возникающих после образования свободных радикалов, и построили кинетическую схему радикальных превращений для каждого из 8 производных артемизинина.



Анализ схем показал, что после расщепления пероксидного мостика появляется свободный радикал, который вступает в каскад последовательных реакций внутримолекулярной изомеризации и окисления с образованием набора гидропероксидных групп. Эти группы, распадаясь, вызывают каскад окислительных реакций исчерпывая все CH- и CH_2 -группы, доступные для внутримолекулярной атаки радикалов RO^\bullet и RO_2^\bullet . Среди образующихся радикалов, решающее значение имеют HO^\bullet радикалы, чрезвычайно активные в реакциях с биологическими объектами. Идентифицированы реакции, по которым гидроксильные радикалы образуются из гидропероксидных групп. Важной биологической мишенью для HO^\bullet является ДНК малярийного паразита. Разработанный алгоритм кинетического построения схемы позволяет прогнозировать антималярийную активность препаратов, содержащих пероксидную группу. Работа поддержана грантом программы N 9 ОХНМ РАН.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ ЗАМЕЩЕННЫХ НАФТАЗАРИНА

Е.А. Джалмухамбетова¹⁾, Т.А. Шальнова¹⁾, М.Д. Элькин²⁾

¹⁾*Астраханский государственный университет,*

²⁾*Саратовский государственный технический университет*

К соединениям, содержащим нафтазариновый фрагмент, относятся такие биологически активные соединения как спиназарин, этилспиназарин, эхинохром. Информация об их структуре является основой стандартизации соответствующих лекарственных препаратов кардиологического и офтальмологического действия.

Для расчетов геометрической структуры и колебательных состояний исследуемых соединений предлагается использовать метод функционала плотности DFT/B3LYP, как хорошо зарекомендовавший себя при построении структурно-динамических моделей ряда циклических и полициклических соединений. Достоверность проведенных предсказательных расчетов может быть подтверждена хорошим совпадением экспериментальных и расчетных данных для тех соединений нафтазаринового ряда, для которых имеется надежная интерпретация колебательных спектров, отражающих внутримолекулярную динамику молекул. К числу таких соединений относятся 1,4-нафтохинон и нафтазарин.

Апробированная методика использована для построения структурно-динамических моделей соединений, содержащих нафтазариновый фрагмент. На основании модельных расчетов предложена интерпретация полос в низкочастотном диапазоне колебательного спектра, подтверждено наличие внутримолекулярного взаимодействия (водородная связь) между фрагментом С=О и соседней гидроксильной группой второго сопряженного кольца нафтазарина. Смещение полосы валентного колебания гидроксильного фрагмента $\sim 300 \text{ см}^{-1}$, в зависимости от соединения. Показано, что учет ангармонизма колебаний приводит к лучшему согласию с экспериментом.

Модельные расчеты этил- и гидроксизамещенных нафтазарина выполнены в различных атомных базисах. Сделан вывод, что предпочтение следует отдать базисам 6-311G**, 6-311+G**, 6-311++G**, а для качественной оценки ангармонического смещения частот можно использовать процедуру масштабирования.

**СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ
ПОЛИХЛОРАЗМЕЩЕННЫХ ДИБЕНЗОЦИКЛОВ**
Е.А. Джалмухамбетова¹⁾, А.П. Смирнов¹⁾, П.М. Элькин²⁾

¹⁾*Астраханский государственный университет,*

²⁾*Саратовский государственный технический университет*

Полихлорированные дибензоциклические соединения (дибензо-*n*-диоксин, дибензофуран, дибензотиофен) являются высокотоксичными промышленными отходами хлорорганического синтеза. Возможность их спектральной идентификации в указанных технологических процессах является практически значимой задачей соответствующего экологического мониторинга.

Экспериментальные данные по колебательным спектрам полихлорированных дибензоциклов, представленные в периодической литературе, ограничены и касаются отдельных спектральных диапазонов. Поэтому моделирование структуры и спектров указанных соединений имеют предсказательный характер. Достоверность полученных результатов модельных расчетов подтверждается хорошим совпадением с экспериментальными данными для тетрахлорзамещенных дибензо-*n*-диоксина. Это позволяет распространить предложенную методику построения структурно-динамических моделей полициклических соединений на полихлорзамещенные дибензофурана и дибензотиофена.

При построении структурно-динамических моделей был использован метод DFT/B3LYP/6-311G**. Учет диффузионных эффектов атомного базиса не сказывается на интерпретации колебательных состояний.

Анализ параметров адиабатического потенциала позволяет сделать вывод, о том что ангармоническое смещение можно оценить с помощью процедуры масштабирования. Для диапазона 1650 – 1000 см⁻¹ указанная операция может занижать расчетные значения на величину порядка ~ 20 см⁻¹, что для решения задач идентификации дибензоциклов и их полихлорзамещенных несущественно.

Сопоставление результатов модельных расчетов колебательных состояний с имеющимися экспериментальными данными позволило определиться с полосами в ИК и КР спектрах, которые можно использовать для спектральной идентификации исследуемых соединений.

АНОМАЛЬНО ВЫСОКАЯ РАСТВОРИМОСТЬ СПИРОПИРАНОВ

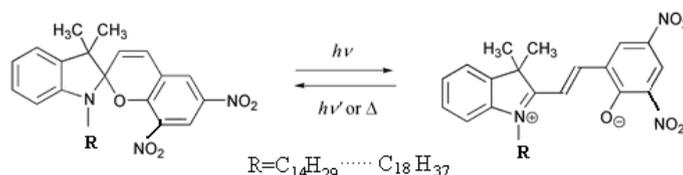
Джапаридзе К.Г., Девадзе Л.В., Майсурадзе Дж.П.,
Сепашвили Н.О., Петриашвили Г. Ш.

Институт Кибернетики, Грузия

В основе новой технологической эры лежат так называемые „интеллектуальные молекулы“. Такие молекулы могут существовать в двух термодинамически устойчивых состояниях, каждое из которых имеет свои физические и химические свойства. Переводить молекулу из одного состояния в другое можно с помощью света, тепла, электрического и магнитного поля и т.д. Фактически такие переключаемые бистабильные молекулы — это наноразмерная двухбитовая система, воспроизводящая на молекулярном уровне функцию классического транзистора.

Фотохромные спиропираны относятся к таким соединениям. Они окрашиваются при ультрафиолетовом облучении, которое вызывает в этих соединениях внутримолекулярные превращения. Разрыв С—О-связи в спиро-форме приводит к образованию открытой мероцианиновой структуры, обладающей сильным оптическим поглощением в видимой области спектра.

Переход между состояниями обратим. В темноте происходит обратная реакция замыкания цикла. Особое внимание к спиропиранам обусловлено возможностями их практического использования: системы записи, хранения и обработки информации, нелинейные оптические материалы, молекулярные машины, фильтры регулируемой плотности, оптические переключатели, сенсоры и т.д. Конкретные практические применения предъявляют к фотохромным материалам разные требования. Для систем запасаения солнечной энергии в виде энергии напряжения метастабильных, но кинетически устойчивых структур нужен фотохром максимально использующий солнечный спектр. К таким соединениям можно отнести:



При коротких алкильных радикалах растворимость незначительна. в то время как растворимость спиропиранов с длинным алкильным радикалом ($C_{14}H_{29} \dots C_{18}H_{37}$) в смеси цианобифенилов аномально высокая (концентрация спиропирана составляла >15% по весу). Для фоторегистрации готовился слой между двумя плоскопараллельными подложками без прокладок. После обесцвечивания образцов, в которых термодинамическое равновесие сдвинуто в сторону окрашенной, мероцианиновой формы, производилось видимым светом. Кинетика самопроизвольного окрашивания представлена на рис. В спектре поглощения наблюдаются два пика, которые можно приписать образованию цис-цис и цис-транс изомеров. В начале процесса преобладает энергетически менее стабильный цис-цис изомер, который постепенно переходит в энергетически более выгодный транс-транс изомер.



Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного научного гранта #GNSF/ST08/4 -425

ВЛИЯНИЕ ИНДОЛИНОВОЙ ЧАСТИ МОЛЕКУЛЫ НА ФОТОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА СПИРОПИРАНОВ

К. Г. Джапаридзе, Л.В. Девадзе, Дж. П. Майсурадзе,

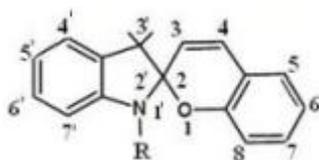
М.Т. Гугава, Ш. А. Ахобадзе

Институт Кибернетики, Грузия

Интерес к фотохромным соединениям связан с широкими возможностями их практического применения в качестве обратимых фотоуправляемых молекулярных переключателей, бифункциональных фоточувствительных оптоэлектронных переключателей, элементов трехмерной оптической памяти, хемосенсоров на ионы тяжёлых металлов, светофильтров переменной плотности и т. д.

Спиропираны, по сравнению с другими классами органических фотохромных материалов выделяются высокой фоточувствительностью, большим коэффициентом двухфотонного поглощения и т.д.. Относительная легкость их структурной модификации, даёт возможность управлять фотохарактеристиками. Одним из наиболее распространенных способов регулирования фотохимических свойств является варьирование заместителей как в индолиновой части, так в хроменовом фрагменте молекулы.

Фотохромные свойства в зависимости от электронной природы заместителя в хроменовом фрагменте изучены с помощью спектроскопии и квантово - химических расчетов. Теми же методами изучено влияние индолиновой части молекулы на фотохромные свойства спиропиранов. В пиридиновом кольце менялась позиция электроно-акцепторного атома азота. Наибольшее влияние на пириловое кольцо атом азота оказывает в позиции 7'. Эффективная фоточувствительность азаиндолиновых спиропиранов 1,5 выше индолиновых аналогов, а термодинамическое равновесие соответствующих растворов сильно сдвинуто в сторону неокрашенной формы.



Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного научного гранта #GNSF/ST08/4 -425

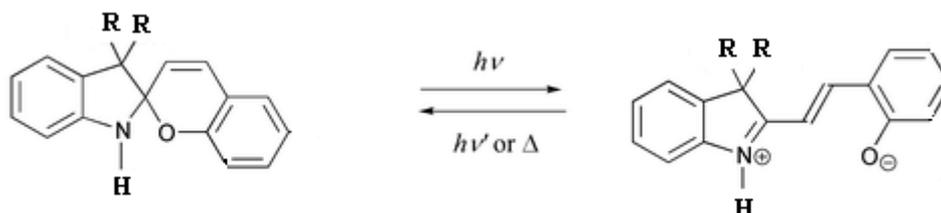
НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ ОКРАШЕННОЙ ФОРМЫ СПИРОПИРАНОВ

К. Г. Джапаридзе, Дж. П. Майсурадзе, Р. Ш. Бакурадзе, Ш. А. Ахобадзе

Институт кибернетики им. Чавчанидзе В.В. Грузия

Проведено квантовохимическое исследование индолиновых спиропиранов при пе-реходе из неокрашенного состояния в окрашенное при комнатной темпе-ратуре.

Для изучения влияния заместителей в 3',3'-положении незамещённых ин-долиновых спиропиранов нами были сделаны квантовохимические расчёты по методу АМ1.



Из расчёта видно, что в незамещённых индолиновых спиропиранах в по-ложении 3',3' замена метильных групп фенильными вызывает увеличение внеш-него валентного угла, что в свою очередь влечет уменьшение внутреннего угла пятичленного цикла и увелечение длины связи С–О пиранового кольца, и умень-шение разности между теп-лотами образования замкнутой и открытой форм от 4 Ккал/моль до 1 Ккал/моль.

Эти данные показывают, что в незамещённых индолиновых спиропиранах, содер-жащих фенильные группы в 3',3'-положении переход из неокрашенного состояния в окрашенное происходит при комнатной температуре.

Эти расчёты находятся в полном согласии с экспериментальными данны-ми.

1. Джапаридзе К. Г. Спирохромены. Тбилиси «Мецниереба», 1979, 110ст.

ПРИМЕНЕНИЕ МОДЕЛЬНОГО РАСЧЕТА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ТВЕРДОФАЗНЫХ ПРОЦЕССОВ В ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ

А. В. Дзябченко

Физико-химический институт им. Л.Я.Карпова

Процессы инициации и распространения фронта термического распада молекул высокоэнергетического вещества в кристалле предполагают наличие некоторого пустого пространства в окрестности распадающейся молекулы, поскольку распад приводит к мгновенному, по сравнению с временем релаксации кристаллической решетки, увеличению суммарного объема молекулярного вещества (эффект клетки). Механизм высвобождения объема может быть понят на основе модели, предполагающей полиморфное превращение в микрообъеме кристалла в более плотную фазу (в то время как на периферии образуется дефектная область, где плотность понижена). Ключевым моментом, таким образом, является понимание того факта, что исходное состояние, будучи при обычных условиях энергетически предпочтительным, может быть не самым плотным, по сравнению с альтернативными формами. Давление способствует переходу в фазу с высокой плотностью, поэтому давление перехода $P_{\text{фп}}$ должно отражать устойчивость энергетического материала к детонации и другим видам механического воздействия.

В докладе сообщаются результаты расчетов равновесной структуры полиморфных модификаций гексогена (RDX) в интервале давлений на основе новой модели силового поля молекулы, в рамках которой учитывается действие как внутри-, так и межмолекулярных сил кристаллического поля, а также фактора внешнего давления на конформацию и упаковку молекул. Данная модель отлично воспроизводит наблюдаемую упаковку и *aae*-конформацию молекулы RDX в α -полиморфе (группа $Pbca$, $Z = 8$) в отсутствие давления, а также ее трансформацию в промежуточную *aae/aaa*-конформацию обеих независимых молекул в γ -полиморфе (группа $Pca2_1$, $Z = 8$) при давлении 5 ГПа. Расчет β формы ($Pca2_1$, $Z = 8$) также корректно воспроизвел *aaa*-конформацию двух независимых молекул, наблюдаемую в структурном эксперименте при обычном давлении.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (08-03-00993_а и 10-03-91162-ГФЕН_а).

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОТОННОЙ СТРУКТУРЫ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ

А. В. Дзябченко

Физико-химический институт им. Л.Я.Карпова

Кристаллические структуры газовых гидратов содержат полиэдрические каркасы из молекул воды, объединенных прочными водородными связями, в полостях которых относительно свободно помещаются молекулы газа. Как и в кристалле гексагонального льда, положения протонов в клатратных гидратах неупорядочены: каждому атому водорода эксперимент приписывает две позиции на линии водородной связи кислород-кислород с половинной заселенностью каждая. Реально это означает присутствие огромного множества протонных конфигураций, упорядоченных в соответствии с «правилами льда» Бернала и Фаулера, статистическое усреднение которых и дает наблюдаемую картину разупорядочения.

В настоящей работе сообщаются результаты численного моделирования упорядоченных кристаллических структур клатратных гидратов типа КС-I, КС-II и ГС-I с метаном в качестве молекулы-гостя, а также без нее. Осуществлялась минимизация энергии кристаллических структур клатратных гидратов с потенциалом молекулы воды TIP4P при одновременном варьировании всех структурных параметров, включая константы решетки и наборы шести параметров жесткого тела молекул. Стартовые наборы эйлеровых углов генерировались как псевдослучайные выборки из списка 1080 матриц, отвечающих равномерному распределению ориентаций молекул в трехмерном пространстве. Расчеты для трех типов структур проводился параллельно в группах $P1$ и $P-1$, число стартовых конфигураций в каждом случае составило порядка десятка тысяч. Расчет показал, что на нижнем энергетическом уровне объективно реализуется большое число протонных структур, отвечающих «правилам льда» с нормальной геометрией водородных связей (хотя эти правила изначально в расчет не закладывались). В отсутствие гостя каркасная структура клатратного льда сохраняет устойчивость, уступая энергии гексагонального льда не более четверти ккал/моль при значительно меньшей плотности. В расположении молекул характерно отсутствие элементов симметрии (за исключением центра инверсии).

. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (08-03-00993_а).

ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАНА С ДИМЕРОМ ОВАЛЕНА.

А.Ф. Дмитрук, О.М. Заречная, И.А. Опейда

ИнФОУ НАН Украины, Донецк

В данной работе исследована возможность внедрения молекулы метана между графитоподобными плоскостями. В качестве модели двух графеновых слоев использовали димер овалена ($C_{32}H_{14}$) (рис.).

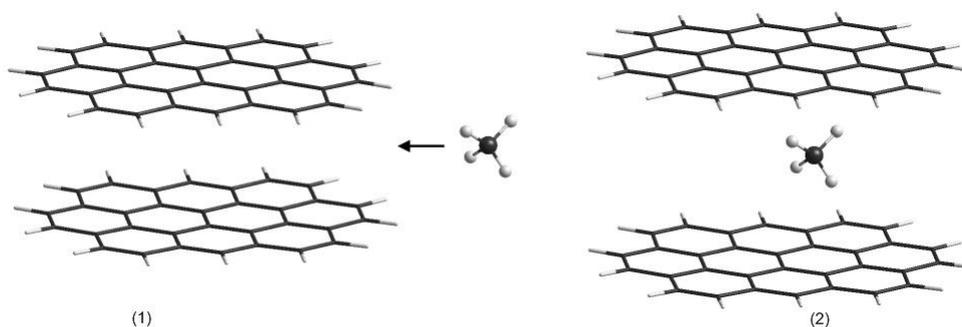


Рис. (1)- структура димера овалена; (2) - структура кластера димера овалена с метаном.

Ав *initio*-расчеты выполнялись в базисе 6-31G, энергия электронной корреляции учитывалась в рамках теории возмущений Møller-Plesset(MP2).

Полученная зависимость электронной энергии димера овалена от межплоскостного расстояния имеет вид классической ван-дер-ваальсовской кривой. Минимуму энергии соответствует расстояние $3,354 \text{ \AA}$, что близко к экспериментальному значению межплоскостного расстояния в графите ($3,35 \text{ \AA}$). Рассчитанная энергия когезии составляет $0,94 \text{ ккал/атом}$, что укладывается в известный экспериментальный диапазон для графеновых слоев в графите $0,8-1,2 \text{ ккал/атом}$. Межплоскостное расстояние в оптимальной структуре кластера CH_4 - димер $C_{32}H_{14}$ – $7,1 \text{ \AA}$, энергия стабилизации метана в системе димера овалена составляет $3,91 \text{ ккал/моль}$, что находится в известном интервале значений энергий адсорбции метана на поверхности графита ($2,9 \text{ ккал/моль}$) и в углеродной нанотрубке ($5,4 \text{ ккал/моль}$).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что существование соединений включения метана в графитоподобных системах возможно; такие соединения эндотермичны, т.е. нестабильны. Этим можно объяснить факт аккумуляции метана в угольных пластах на больших глубинах залегания (1 км и ниже).

ИССЛЕДОВАНИЕ СВЯЗЫВАНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀ С ВИЧ-ПРОТЕАЗОЙ И КАЛЬЦИЕВОЙ АТФАЗОЙ МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ И ДОКИНГА

Т. Ю. Долинина, В. Б. Лужков

Отдел кинетики химических и биологических процессов, Институт Проблем Химической Физики РАН, Черноголовка.

В представленной работе с помощью докинга и квантовомеханических расчетов изучены структурные аспекты ингибирования фермента протеазы вируса иммунодефицита человека (ВИЧ-протеаза) и кальциевой АТФазы (Ca²⁺-АТФаза) производными фуллерена C₆₀, проявляющими широкий спектр биологической активности. Ингибиторы ВИЧ-протеазы избирательно связываются с активным центром фермента, препятствуя гидролизу белков в процессе репликации вируса. Ca²⁺-АТФаза, которая участвует в переносе ионов кальция, также ингибируется при связывании с ней физиологически активных соединений. В работе изучено связывание с этими белками их ингибиторов на основе водорастворимых производных фуллерена C₆₀. Квантовохимическими методами изучена пространственная структура и проведена оценка относительной стабильности изомеров фуллера

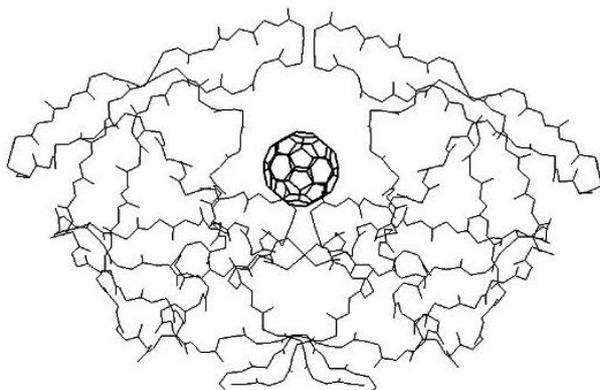


Рис.1. Комплекс фуллерена C₆₀ с ВИЧ-протеазой

для различных положений заместителей (1–2, 1–4, 1–6, и 1–16). Методом HF/6–31G рассчитаны потенциал-зависимые электронные заряды на атомах лигандов с учетом поляризации электронной плотности лиганда растворителем. Проведена оценка коэффициента распределения лигандов между водой и неполярными органическими растворителями.

Методом докинга изучено связывание лигандов с активными центрами ВИЧ-протеазы (рис.1) и мембранной части Ca²⁺-АТФазы в различных функциональных состояниях.

МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛОФУЛЛЕРЕНОВ $Me^+@C_{60}$ С ВОДНЫМ ОКРУЖЕНИЕМ

Т.Ю. Долинина, Н.С. Русова, В. Б. Лужков

Отдел кинетики химических и биологических процессов, Институт Проблем Химической Физики РАН, Черноголовка.

Методами теоретической химии рассчитаны электронное строение и свободные энергии гидратации (ΔG_s) фуллерена C_{60} и эндоэдральных металлофуллеренов $Me^+@C_{60}$ ($Me^+ = Li^+, K^+$). Принципиальное существование эндометаллофуллеренов этого типа, а именно – $Li^+@C_{60}$, было экспериментально показано в 2010 г. Расчеты методом функционала плотности с использованием континуальной модели воды показали, что в водном окружении равновесное положение K^+ лежит в центре внутренней полости, для Li^+ – сдвинуто к оболочке фуллерена на 0.14 нм. Смещение Li^+ стабилизируется за счет взаимодействий как с фуллереном, так и с растворителем. ΔG_s равновесных структур обоих эндометаллофуллеренов имеют очень близкие значения. В частности, значения ΔG_s для $K^+@C_{60}$ лежат в диапазоне от -124 до -149 кДж·моль $^{-1}$ в зависимости от выбора базисных функций и функционала плотности. Расчет молекулярной динамики (ГПЗР H_2O , потенциалы молекулярной механики OPLS, водная сфера радиусом 1.9 нм) показал, что радиальные функции распределения плотности воды вокруг C_{60} и $Me^+@C_{60}$ близки между собой, в то время как ориентация диполей воды вокруг эндометаллофуллеренов в большей степени соответствует картине гидратации изолированного иона металла.

В работе далее были установлены термодинамические характеристики взаимодействия фуллерена C_{60} и эндоэдрального металлофуллерена $K^+@C_{60}$ с водной средой. Для оценки свободной энергии гидратации $\Delta G_s(C_{60})$, которая экспериментально неизвестна, был рассмотрен замкнутый термодинамический цикл, включающий мутации $K^+@C_{60}$ в C_{60} и переходы фуллеренов между водной и в газовой фазами. Свободные энергии соответствующих процессов рассчитаны из траекторий молекулярной динамики фуллеренов методом Беннетта и по теории функционала плотности с учетом влияния растворителя.

О ВЛИЯНИИ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА КВАНТОВЫЙ ВЫХОД ФОТОХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

В. Е. Дридгер

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

Для ряда фотохимических реакций были проведены расчеты для изотопо-, метокси- и метилзамещенных молекул, чтобы выяснить влияние заместителей на квантовый выход реакций.

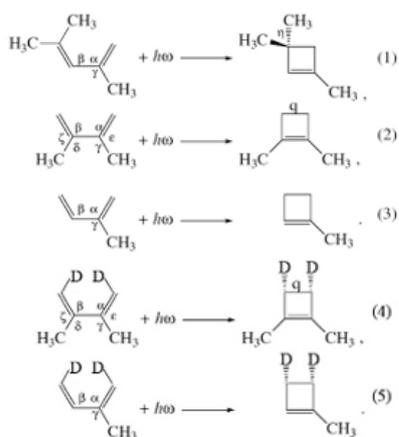


Рис. 1. Схема фотохимических реакций

Результаты расчетов полностью подтвердили сделанные ранее¹ выводы о характере изменений кинетики процесса изомеризации и показали, что квантовые выходы реакций существенно изменяются, в ряде случаев на порядки величин. Во всех рассмотренных случаях (4, 5) дейтерирование приводит к уменьшению квантовых выходов, что обусловлено уменьшением частот квантовых биений из-за изменения (увеличения) нормы вектора b , характеризующей величину структурной перестройки при изомеризации.

Отметим, что влияние замещений четко проявилось и в реакциях (1)-(3), отвечающих молекулам бутадиена с различными метилзамещениями (как по положению групп CH_3 , так и их числу): квантовые выходы отличаются в разы, а для реакции 1 – на несколько порядков величин.

Табл. 1. Вычисленные значения норм вектора b , квантовых выходов реакций φ_p

Реакция	$\ b\ $	φ_p
1	11,4	10^{-13}
2	6,73	0.12
3	6,34	0.09
4	7,47	$0,2 \cdot 10^{-5}$
5	6,95	$0,1 \cdot 10^{-4}$

Сложный характер изменений форм колебаний при метил- и изотопозамещении и их влияния на вероятность безызлучательного перехода (частоты квантовых биений) не позволяет проводить априорные оценки величин эффекта без выполнения необходимых расчетов количественных характеристик.

¹ Грибов Л.А., Баранов В.И., Дементьев В.А. Некоторые особенности проявления изотопного эффекта при структурных превращениях. // Журн. структур. химии. 2008. Т. 48. № 3. С. 439-444.

РОЛЬ КАТИОНА НАТРИЯ В РЕАКЦИЯХ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ С УЧАСТИЕМ СОЛЕЙ Na_2PdCl_4 и CH_3ONa

В.В.Егорова, А.В.Крылов

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

Ранее было показано, что механизм реакции раскрытия окиси циклогексена, в присутствии алкоголят- иона заметно меняется при учете противоиона катиона Na^+ . Результаты квантово-химических расчетов [1] показали, что в системе $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O} + 2\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{ONa}$ происходит ассоциация кислородсодержащих лигандов и ионов на катионе Na^+ с координационным числом равным от 3 до 4. Участие катиона Na^+ существенно стабилизирует реакцию систему, сохраняя как в исходной системе, так и в ПС координацию атомов реагента, молекул растворителя и RO^- с катионом Na^+ .

Аналогичный подход был использован нами для исследования реакции замещения лигандов в плоскоквадратичных комплексах палладия. Растворение PdCl_2 в водном растворе NaCl приводит к образованию тетрахлорпалладата натрия, который быстро аквагируется с образованием аквакомплексов с общей формулой $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}_{4-n}]^{2-n}$. Роль катиона натрия в таком процессе практически не изучена. Однако предварительные квантово-химические расчеты показывают, что удаление иона Cl^- от Pd^{2+} , без учета катиона натрия термодинамически невыгодно. Увеличение числа молекул воды в системе $\text{Pd} : \text{H}_2\text{O}$ до 16 практически не влияет на термодинамические характеристики. В работе проведено квантово-химическое моделирование системы $\text{Na}_2\text{PdCl}_4 \times n\text{H}_2\text{O}$, где $n=4-8$. В случае непосредственного учета противоиона реакция обмена лигандов протекает достаточно легко в координационной сфере катиона натрия с сохранением координационного числа, равного четырем.

Реакция последовательного замещения иона хлора на молекулу воды протекает с приемлемыми для такого типа реакций энергиями активации равными 14 и 18 ккал/моль для первых двух стадий.

Все расчеты выполнены с использованием программы «ПРИРОДА-04».

1. В.В.Егорова, А.В.Крылов, Е.Я.Борисова. XV Симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул 2010. Петрозаводск, с.132.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ И СПЕКТРОВ ЭПР АНИОН-РАДИКАЛОВ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В. В. Жильцов, В. М. Казакова

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

Одной из важнейших задач современной физической химии является изучение строения радикалов и ион-радикалов. Общепринятым является подход, при котором экспериментальные результаты ЭПР-спектроскопии подтверждаются квантовомеханическими расчетами. С другой стороны моделирование спектров ЭПР часто требует проведения квантовохимических расчетов.

В работе приведены результаты расчета рядом квантовохимических методов анион-радикалов гетероциклических кремнийорганических соединений, включающих атом кремния в гетероцикл (производные силациклубутана и силаиндена) и их аналогов.

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

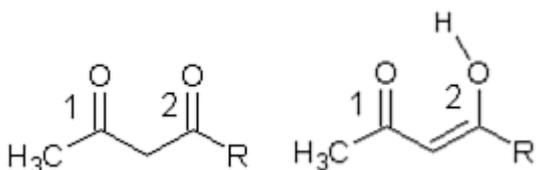
Предложены модели распределения спиновой плотности в анион-радикалах орто-замещенных производных бензола с кремнийорганическим и непредельным заместителями.

РАСЧЕТЫ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ КОЛЕБАНИЙ КАРБОНИЛЬНЫХ ГРУПП β -ДИКЕТОНОВ И ИХ ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ

Ю. В. Иванов, А. А. Костенко

Дальневосточный государственный технический рыбохозяйственный университет (ДВГТРУ)

Полуэмпирическим квантовохимическим методом РМЗ и неэмпирическим методом HF в базисе STO 3-21G и STO 6-31G** исследованы колебательные спектры кетонных и енольных форм β -дикетонов и их производных с целью выявления основных характеристических колебаний и их зависимости от особенностей электронного строения молекул.



R = Me, *i*-Pr, *t*-Bu, CH₂Cl, CH₂F, CHF₂,

Согласно расчетам, в ацетилацетоне колебания карбонильных групп происходят синхронно, и с наибольшей интенсивностью в ИК-спектре проявляются симметричные и антисимметричные колебания. В случае замещения, синхронность колебаний нарушается, а разветвленный углеводородный радикал за счет электронодонорного эффекта увеличивая порядок карбонильной связи уменьшает волновое число. текст тезисов текст тезисов.

Частоты колебаний карбонильной группы кетонных форм (см⁻¹).

Связь	Me	<i>i</i> -Pr	<i>t</i> -Bu	-CH ₂ Cl	-CH ₂ F	-CHF ₂	-CF ₃
1	1972 (ass)	1230	1211	1974 (ass)	1214 (sym)	1976 (ass)	1982
2	1981 (sym)	1140	920	1974 (ass)	843 (ass)	1998 (sym)	2002

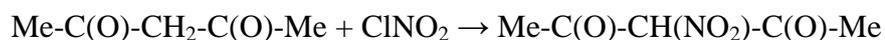
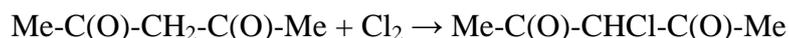
Для енольных форм гомологов ацетилацетона с увеличением электронодонорной способности радикала частота колебаний $\nu_{(C=O)}$ практически не изменяется, тогда как $\nu_{(C-O)}$ понижается. Для галогензамещенных с увеличением электроотрицательности радикала частота колебаний $\nu_{(C=O)}$ возрастает, и одновременно уменьшается частота колебаний $\nu_{(C-O)}$.

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ β-ДИКЕТОНОВ С ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫМИ АГЕНТАМИ

Ю. В. Иванов, Л. А. Цой

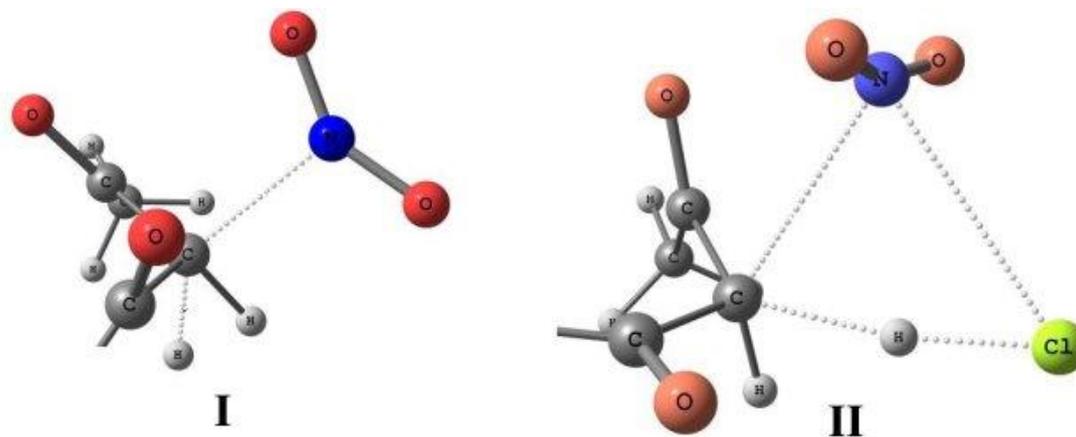
Дальневосточный государственный технический рыбохозяйственный университет (ДВГТРУ)

Квантовохимическими методами PM3 и RHF/STO 6-31G** рассчитан энергетический профиль реакций электрофильного замещения Н в ацетилацетоне:



Расчеты были проведены как для кетонных, так и для енольных форм ацетилацетона в предположении реализации ионного и молекулярного механизма реакции (см. рис.). Переходные состояния были локализованы методом синхронного транзита.

Показано, что неэмпирический расчет занижает барьер реакции по сравнению с расчетами, выполненными полуэмпирическим методом (PM3) (10-25 кДж/моль).



Замещение Н по ионному механизму с обращением конфигурации (I) и по молекулярному (II) без обращения конфигурации атома углерода.

Во всех случаях расчет показал предпочтительность замещения в енольной форме, а реализация ионного механизма имеет меньший энергетический барьер (на ~40 кДж/моль) без учета энергии, необходимой для образования NO_2^+ .

ИЗУЧЕНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ С СУЛЬФИДОМ ЦИНКА

Н.М. Иванова

ТОО «Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан»

В приближении B3LYP/6-31G(d,p) выполнены квантовохимические расчёты межмолекулярных комплексов ZnS в основном $^1\Sigma^+$ -состоянии с молекулами винилацетиленовых спиртов $R^1R^2COH-C\equiv C-C(R^3)=CH_2$, в которых $R^1=R^2=R^3=H$ (**1**), $R^1=R^2=CH_3$; $R^3=H$ (**2**), $R^1=R^2=H$; $R^3=CH_3, OCH_3, SCH_3, NH_2$ и Cl (**3**) и $R^1=R^2=CH_3$; $R^3=CH_3, OCH_3, NH_2$ (**4**), моделирующих их адсорбционное взаимодействие при флотации цинксодержащих полиметаллических руд. Так как в молекулах винилацетиленовых спиртов имеются три электрононасыщенных центра, в рассчитанных комплексах учтена возможность реализации различного координационного связывания катиона Zn^{2+} : одновременно с π -системой ацетиленовой связи и кислородом OH-группы (комплексы K_1), с π -системой ацетиленовой связи и кислородом OH-группы (K_2), с этиленовой связью (K_3) и кислородом OH-группы (K_4).

Для всех рассчитанных комплексов определены энергии межмолекулярного взаимодействия как разность полных энергий комплексов и их отдельных компонентов ($E^{uncorr.}$). Для комплексов с участием ZnS и молекул **1** и **3** ($R^3=OCH_3$ и NH_2) энергии взаимодействия вычислены с учётом коррекционных поправок на энергии нулевых колебаний (ZPE) и ошибки суперпозиции базисных наборов (BSSE) в рамках приближения «counterpoise» Бойса и Бернарди и деформационных изменений структуры молекул при их комплексообразовании. Для комплексов ZnS с молекулой **1** значения $E^{corr.}$ получились равными: -21,39 (K_1), -18,81 (K_2), -17,46 (K_3) и -20,91 ккал/моль; энергии E_{BSSE} при этом составили 12-15 ккал/моль.

Выполненными расчётами показано, что CH_3 -заместители у гидроксиднесущего атома углерода оказывают слабое стабилизирующее влияние на взаимодействие в комплексах K_1 и K_4 . Энергии взаимодействия в комплексах K_3 заметно возрастают при введении R^3 -заместителей (кроме атома хлора) в α -положение этиленовой связи (молекулы **3**). Наибольший суммарный благоприятный эффект отмечен в комплексах с участием ZnS и молекул **4**, что предполагает наличие хороших адсорбционных свойств у данных винилацетиленовых спиртов.

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ СТРУКТУРА ИММУНОАКТИВНЫХ ПЕПТИДОВ

Л.И. Исмаилова, Р.М. Аббаслы, Н.А. Ахмедов

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

В настоящее время большое внимание привлекают короткие пептиды, включающие остатки глицина и пролина. Глипролины влияют на систему свертывания крови, модулируют работу иммунной системы, обладают противоязвенным действием. Механизмы действия глипролинов мало изучены, поэтому актуальным является исследование их структурно-функциональных свойств. Целью данного исследования является изучение пространственной структуры и конформационных возможностей трипептидов Pro-Gly-Pro, N-ацетил-Pro-Gly-Pro, гексапептида (Pro-Gly-Pro)₂ и гептапептида Met-Glu-His-Phe-Pro-Gly-Pro. Расчет выполнялся в рамках механической модели молекул с учётом невалентных, электростатических, торсионных взаимодействий и энергии водородных связей.

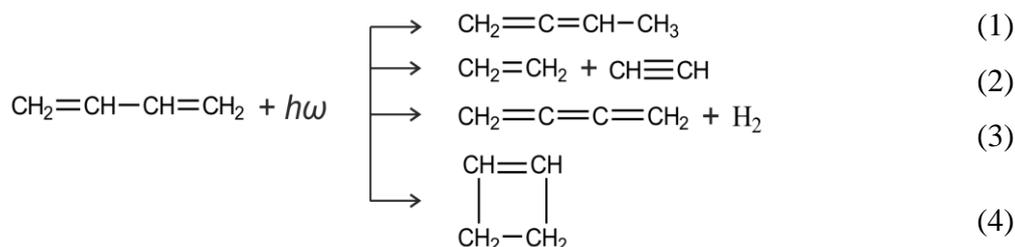
Для трипептида (41 атом и 8 двугранных углов), гексапептида (69 атомов и 16 углов), гептапептида (107 атомов и 29 двугранных углов) были найдены все возможные пространственные структуры. Получено, что низкоэнергетической конформацией для трипептида является RPR, которая имеет полусвернутый ход основной цепи. Добавление N-концевой ацетильной группы не меняет распределения конформаций в молекуле N-ацетил-Pro-Gly-Pro. Низкой энергией для гексапептида обладают конформации RPBRBR, RPBRPR, RLBRPR и RLBRBR, а для гептапептидной молекулы - BRRBRPR, BRRBRLR, BRRBBLB, BRRBBPR, RRRBRRR с полусвернутым концевым трипептидным фрагментом. В низкоэнергетических структурах гептапептидной молекулы была оценена конформационная подвижность боковых цепей аминокислотных остатков путем построения конформационных карт. Найдено, что необходимым для проявления защитного действия клетки является наличие C-концевой последовательности Gly-Pro в каждой из изученных молекул. Полученные результаты могут быть использованы для конструирования новых аналогов глипролинов.

МОДЕЛИРОВАНИЕ И РАСЧЕТ КВАНТОВЫХ ВЫХОДОВ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

М. Х. Исхаков

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

Предложенный ранее метод расчета квантовых выходов фотохимических реакций был применен для моделирования следующих превращений:



Важными и интересными особенностями этих реакций являются, во-первых, параллельное протекание процессов по нескольким каналам сразу и, во-вторых, присутствие каналов, отвечающих реакциям разложения (2, 3).

При моделировании с использованием предлагаемого подхода тип реакции не принципиален. Реакцию разложения можно представить как процесс перехода в некую форму, которая является слабо стабильной и распадается на части.

В рассматриваемом случае переходы осуществляются через разные колебательные уровни исходного вещества. Это позволяет считать все процессы идущими по независимым параллельным каналам. Однако на количественные результаты, выражаемые в квантовых выходах, будут влиять заселенности четырех колебательных уровней исходного вещества, зависящие от вероятностей излучательных переходов.

Табл. 1. Экспериментальные (φ_{exp}) и вычисленные (φ_{cal}) при $\Omega = 8.5 \times 10^9 \text{ c}^{-1}$ значения квантовых выходов и их отношений для реакций (1)-(4).

Значение	φ_{exp}	φ_{cal}
φ_4	0.03	0.028
φ_1/φ_2	2	2.4
φ_1/φ_3	5	8
φ_2/φ_3	2.5	3.3

Получено хорошее согласие с экспериментом (табл. 1), учитывая, что при моделировании всех четырех реакций использовалась одинаковая величина полуэмпирического параметра.

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА ЦВИТТЕР-ИОННОЙ ФОРМЫ АЛАНИНА

Д.М. Кадров*, Г.Н. Тен*, В.И. Баранов**

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

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

В данной работе выполнен расчёт ИК спектра цвиттер-ионной формы аланина и рассмотрено влияние водородных и электростатических сил на колебательный спектр водного раствора аланина.

Расчёт колебательных спектров аланина в водном растворе был выполнен методом DFT двумя способами. Первый способ заключался в использовании модели реактивного поля (диэлектрическая проницаемость $\epsilon=78.39$, модель SCRF). Второй способ состоял в непосредственном учёте влияние водородной связи путём расчёта межмолекулярных комплексов индола с молекулами воды (1:1, 1:3, 1:5).

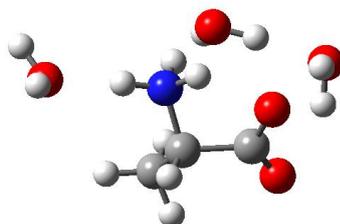


Рис. Комплекс цвиттер-ионной формы аланина с тремя молекулами воды

Из анализа вычисленных колебательных спектров и их сравнения с экспериментом следует, что хорошее частотное согласие с экспериментом наблюдается в случае использования модели SCRF (1), а интенсивности полос поглощения лучше воспроизводятся при расчёте комплексов аланина с водой (2). При этом соответственно происходит увеличение (в 2-3 раза) интенсивности полос поглощения (1) и значительный (до 100 см^{-1}) сдвиг частот колебаний (2), форма которых отвечает колебаниям цвиттер-ионной группы (валентные колебания NH_3^+ и CO^-). Такие характерные изменения указывают на наличие более слабых водородных связей, чем при образовании водородных связей $\text{NH}\dots\text{O}$ и $\text{CO}\dots\text{H}$ в комплексе канонических конформеров аланина с водой.

ПЕРЕНОС ВОДОРОДА В ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ КОМПЛЕКСАХ

К. К. Калниньш

*Учреждение Российской Академии наук Институт
высокомолекулярных соединений РАН*

Перенос водорода в органических реакциях распадется на последовательные стадии переноса электрона и протона, которые могут быть экспериментально зарегистрированы при исследовании возбужденных комплексов, эксиплексов, с помощью скоростной спектроскопии с временным разрешением. В термохимических опытах при исследовании в реальном времени стадии переноса электрона и протона обычно не разделяются и сливаются в единый процесс переноса водорода. В [1] развиты представления о протекании переноса водорода в специфических электронно-возбужденных дирадикальных состояниях, которые могут быть подвергнуты экспериментальному и теоретическому исследованию. В связи с этим встает вопрос о каталитических свойствах реакции переноса водорода, которые трактуются в рамках электронно-протонного эффекта [2]. Предполагается, что в качестве фактора катализа выступают протонно-донорно-акцепторные взаимодействия (Н-связь), которые в сочетании с электронно-донорно-акцепторными взаимодействиями в возбужденном состоянии обеспечивают снижение величин энергии активации E_a в область термических значений (< 1 эВ).

Экспериментально изучено влияние характера водородной связи на положение полос переноса заряда на примере комплексов п-бензохинона с гидрохиноном, показано, что низкочастотные сдвиги полос переноса заряда достигают $11\ 000\ \text{см}^{-1}$. Проведено обширное квантово-химическое исследование структуры и электронных характеристик возбужденных молекулярных комплексов. Показано, что сопряжение двух π -электронных систем донорно-акцепторного комплекса через общий атом водорода чрезвычайно сильно уменьшает энергию возбужденного электронного состояния (энергию активации E_a) вплоть до нулевых и даже отрицательных значений и тем самым выполняет функцию катализа реакции переноса водорода. В случае бифункционального катализа перенос водорода осуществляется посредством молекулы кислоты-катализатора, выступающей в роли мостика, причем электронное возбуждение охватывает обе непосредственно не связанные между собой молекулы донора и акцептора водорода, о чем свидетельствует распределение индексов свободной валентности F . Основное состояние реакционного комплекса не причастно к реакции переноса водорода и характеризуется слабой межмолекулярной донорно-акцепторной и водородной связью.

1. Калниньш К.К., Панарин Е.Ф. Возбужденные состояния в химии полимеров. СПб.: Издательско-полиграфический центр СПГУТД. 2007. 476 с.
2. Калниньш К.К. // Оптика и Спектроскопия. 2007. Т. 103. № 4. С. 569-587.

ИСКУССТВЕННЫЕ НЕЙРОННЫЕ СЕТИ КАК ИНСТРУМЕНТ ВИРТУАЛЬНОГО СКРИНИНГА НА ОСНОВЕ ОДНОКЛАССОВОЙ КЛАССИФИКАЦИИ

П.В. Карпов, И.И. Баскин, П.В. Палюлин, Н.С. Зефирова

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Применение виртуального скрининга позволяет ранжировать соединения по степени их прогнозируемой активности. Сам расчет осуществляется на основе некоторой модели, которая определяет, активно ли тестируемое соединение или нет. При построении модели традиционно учитываются как активные соединения (примеры), так и неактивные контрпримеры. Хотя и существуют методы поиска по химическому подобию, в которых определение активности рассматриваемого соединения основывается на близости к классу активных структур, они работают лишь на гладких поверхностях «структура-свойство».

Методы одноклассовой классификации требуют только наличие активных соединений для построения модели. Такая модель в состоянии отличать структуры моделируемого класса от всех остальных структур.

Особая архитектура искусственных нейронных сетей, в которой один из промежуточных слоев имеет значительно меньшую размерность по сравнению с соседними слоями, а вход сети в точности совпадает с выходом, может применяться для виртуального скрининга на основе одноклассовой классификации. Сеть сначала кодирует входные данные в пространство значительно меньшей размерности, тем самым выделяя главные компоненты, а затем декодирует обратно. По величине ошибки восстановления можно судить о том, насколько хорошо рассматриваемое соединение соответствует образу моделируемой мишени, закодированному в среднем слое сети.

Применение метода искусственных нейронных сетей для одноклассовой классификации проводилось на базе для оценки моделей виртуального скрининга DUD (Directory Of Useful Decoys). Полученные высокие значения площадей под ROC-кривыми указывают на работоспособность и применимость предлагаемого подхода.

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ПРОДУКТОВ ГИДРОЛИЗА G-АГЕНТОВ

А.С. Кладиева¹⁾, Е.Ю. Степанович¹⁾, М.Д. Элькин²⁾

¹⁾*Астраханский государственный университет,*

²⁾*Саратовский государственный технический университет*

Гидролиз является одной из технологий ликвидации зарина, зомана и циклозарина (GB, GD, GF-агентов) – известных химически и биологически активных соединений. На первой стадии этого технологического процесса атом фтора токсичного фрагмента $OP(F)CH_3$ в исходных соединениях замещается на гидроксильную группу OH . На второй стадии фрагмент $OP(OH)CH_3$ замещается атомом водорода. G-агент превращается в метилфосфоновую кислоту.

Использование методов колебательной спектроскопии для контроля указанного технологического процесса требует надежной интерпретации колебательных спектров продуктов гидролиза G-агентов. Для решения этой задачи и построения структурно-динамических моделей соединений предлагается использовать результаты неэмпирических квантовых расчётов параметров адиабатического потенциала и конформационных свойств соединений методами DFT/B3LYP/311G**(+,++).

Исходные конформационные модели молекул исследуемых соединений задавались различными значениями двугранных углов между парафиновым и токсичным фрагментами, соединёнными мостиком OP .

Для идентификации фосфорсодержащего фрагмента G-агентов и продуктов их гидролиза следует использовать интенсивные полосы ИК спектра в диапазоне $700\text{--}1300\text{см}^{-1}$, интерпретированные как валентные колебания связей Q_{PO} и Q_{PC} , двойной связи $Q_{P=O}$, а также сильную по интенсивности в ИК и КР спектрах полосу $\sim 3600\text{см}^{-1}$, интерпретированную как валентное колебание q_{OH} . Однако наличие межмолекулярного взаимодействия, проявляющегося в эксперименте для конденсированных состояний вещества, смещает эту полосу в низкочастотную область на величину $\sim 300\text{см}^{-1}$. Идентификация конформеров соединений по положению и интенсивностям колебательных полос затруднена.

ПЕРЕГРУППИРОВКИ В РЯДУ ДИКАРБА-НИДО-УНДЕКАБОРАТОВ

С. П. Князев, Е. Г. Гордеев, А. Ю. Костюкович

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

В приближениях ВЗЛҮР/6-311+G**, МР2/6-311+G**, РСМ//ВЗЛҮР/6-311+G**, G2 проведены расчеты энергий изомеров анионов дикарба-нидо-ундекаборатов. Установленные ряды уменьшения термодинамической стабильности, полученные в этих приближениях, согласуются между собой. Например, в приближении ВЗЛҮР/6-311+G** получены следующие значения энергий дианионов: 7,9-С₂В₉Н₁₁²⁻ (0 ккал/моль), 7,8 (16.5), 2,9 (27.4), 2,8 (29.6), 1,7 (33.7), 2,7 (43.5), 2,4 (58.5), 1,2 (76.3); и моноанионов ундекаборатов: 7,9-С₂В₉Н₁₂⁻ (0 ккал/моль) 7,8 (16.2), 2,8 (25.4), 2,9 (26.3), 1,7 (28.7), 2,7 (38.1) 2,4 (54.5) 2,3 (65.0) 1,2 (69.3). Минимум на поверхности потенциальной энергии, соответствующий дианиону 2,3-изомера не был найден: в результате его оптимизации образуется структура 7,8-изомера. Данный факт свидетельствует о том, что потенциальный барьер перегруппировки 2,3-С₂В₉Н₁₁²⁻ → 7,8-С₂В₉Н₁₁²⁻ близок к нулю.

В рамках исследования кинетической стабильности в реакциях изомеризации, рассмотрены все возможные термические и химически инициируемые термические перегруппировки дикарба-нидо-ундекаборатов и в приближении ВЗЛҮР/6-31G** найдены их потенциальные барьеры. Так термическая перегруппировка 7,8-С₂В₉Н₁₁²⁻ в 7,9-изомер проходит по схеме 7,8 → 2,7 → 7,9. Максимальный потенциальный барьер соответствует стадии 7,8 → 2,7 и составляет 40.5 ккал/моль. Другие реакции проходят по следующим схемам (в скобках приведены значения максимальных потенциальных барьеров в ккал/моль): 2,9 → 1,7 → 2,8 → 7,9 (47.6); 1,7 → 2,8 → 7,9 (26.0); 2,4 → 1,7 → 2,8 → 7,9 (14.5); 2,8 → 7,9 (13.1); 1,2 → 2,7 → 7,9 (11.2); 2,7 → 7,9 (10.5); 2,3 → 7,8 (≈0).

Другие результаты были получены для химически инициируемых термических перегруппировок моноаниона 7,8-изомера. Максимальный потенциальный барьер в этом случае соответствует стадии 2,7 → 7,9 и составляет 21.2 ккал/моль, что почти вдвое меньше аналогичного параметра термической перегруппировки. Такое снижение потенциального барьера согласуется с экспериментальными данными по температурам этих процессов.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ДИАЗОЛОВ К ВИНИЛОРГАНОСИЛАНАМ

С. П. Князев, Е. Г. Гордеев, Л. О. Белова, А. М. Абрамкин, В. Д. Шелудяков,
В. М. Панфилова, М. В. Плетнева, А. Д. Кирилин

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

Кремнийорганические производные пиразола и имидазола являются соединениями с потенциально высокой биологической активностью. Механизм присоединения диазолов к винилорганосиланам (VinSiR_3) до настоящего времени неизвестен. Экспериментально установлено, что присоединение пиразола к $\text{VinSi}(\text{OMe})_3$ происходит при более низкой температуре, чем присоединение имидазола, причем реакция протекает с литиевыми солями диазолов.

В приближении B3LYP/6-311G(d,p) установлено, что термодинамически реакции присоединения диазолов к $\text{VinSi}(\text{OMe})_3$ разрешены как в α , так и в β положения винильной группы: для пиразола $\Delta G_\alpha = -4.3$, $\Delta G_\beta = -4.0$ ккал/моль; для имидазола $\Delta G_\alpha = -1.8$, $\Delta G_\beta = -3.0$ ккал/моль. На основании анализа переходных состояний (ПС) реакций в положения α и β установлено, что ключевым фактором, определяющим выбор направления присоединения, является величина потенциального барьера реакции. Потенциальные барьеры присоединения пиразола к молекуле $\text{VinSi}(\text{OMe})_3$ составляют (ΔH^\ddagger – энтальпия активации): +37.0 и 32.7 ккал/моль для α и β положений соответственно. Вследствие того, что в имидазоле атомы азота разделены атомом углерода, ПС реакции присоединения с участием имидазола имеет совершенно иное строение по сравнению с пиразолом, что приводит к повышению потенциальных барьеров реакции: $\Delta H^\ddagger = +64.5$ ккал/моль для присоединения имидазола в β положение $\text{VinSi}(\text{OMe})_3$. Участие атома лития в формировании ПС значительно снижает потенциальный барьер реакции присоединения. Например, реакция присоединения литиевой соли пиразола в β положение $\text{VinSi}(\text{OMe})_3$ характеризуется $\Delta H^\ddagger = +19.3$ ккал/моль. ΔH^\ddagger присоединения литиевой соли имидазола в β положение $\text{VinSi}(\text{OMe})_3$ составляет +23.8 ккал/моль.

Таким образом, различие в реакционной способности диазолов в данной реакции обусловлено кинетическим фактором.

АНАЛИЗ ТОПОЛОГИИ ФУНКЦИИ ПОЛНОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В МОЛЕКУЛАХ ДИКАРБА-НИДО-УНДЕКАБОРАТОВ(2-)

С. П. Князев, Е. Г. Гордеев, А. Ю. Костюкович

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

Дикарба-нидо-ундекабораты являются полиэдрическими дианионами с молекулярной структурой фрагментов икосаэдрических двенадцативершинных карборанов(12). Дикарба-нидо-ундекабораты могут образовывать девять изомеров, отличающихся друг от друга положением атомов углерода. Наибольший интерес представляют 7,8- и 7,9-дикарба-нидо-ундекабораты, и в особенности 7,8-изомер, имеющий большое значение для получения дикарболлильных комплексов переходных металлов. Способность к комплексообразованию для этих соединений напрямую связана с распределением электронной плотности (ЭП) в области открытой грани.

В приближении MP2(full)/6-311++G(2d,p) проведен расчет распределения полной ЭП в 7,8- и 7,9-дикарба-нидо-ундекаборатах(2-) и его анализ в рамках теории «Атомов в молекулах» Р. Бейдера. Для 7,8-изомера показано отсутствие связевых путей между атомами В(9)-В(4) и В(2)-В(11), что, возможно, объясняет высокую подвижность атомов В(9) и В(11) в ходе перегруппировок. Для 7,9-изомера отсутствуют связевые пути между парами атомов В(4)-В(10) и В(6)-В(11).

Для обоих изомеров характерны высокие значения эллиптичностей связей полиэдрического каркаса (от 0.24 до 3.92 для 7,8-изомера). Во всех циклических критических точках (к.т.), кроме к.т. цикла открытой грани, Лапласиан ЭП ($\nabla^2\rho$) имеет отрицательные значения, лежащие в диапазоне от (-0.015) до (-0.037) для 7,8-изомера, и от (-0.020) до (-0.050) для 7,9-изомера. В циклической к.т. цикла открытой грани $\nabla^2\rho$ составляет (+0.124) и (+0.127) для 7,8- и 7,9-изомера соответственно.

Установлено, что в пространстве над открытой гранью расположены области концентрирования ЭП, идущие вдоль всей длины связевых путей открытой грани. Таким образом, над открытой гранью происходит накопление ЭП, причем область накопления ЭП состоит не из дискретных фрагментов, а представляет собой непрерывную кольцевую область концентрирования заряда (с разрывом между атомами углерода в 7,8-изомере).

**МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ГРАНИЧНЫХ УСЛОВИЙ РЕАЛИЗАЦИИ
ЭЛЕМЕНТАРНОГО ПРОЦЕССА ПРЯМОЙ ТРЕХТЕЛЬНОЙ
РЕКОМБИНАЦИИ ИОНОВ Cs^+ И Br^- С УЧАСТИЕМ ТРЕТЬЕГО ТЕЛА**

Колесникова Е.В., Русин Л.Ю.

Институт энергетических проблем химической физики РАН

Одна из проблем исследования динамики элементарных процессов состоит в определении границ кинематических параметров столкновения, в которых этот элементарный процесс существует. Эта постановка задачи является новой, и ее решение возможно при наличии адекватной этому элементарному процессу поверхности потенциальной энергии (ППЭ).

Разработан метод, определять границы областей начальных условий и значений кинематических параметров, при которых элементарный процесс осуществляется, и результатом элементарного взаимодействия является образование продуктов в заданных квантовых состояниях. Метод основан на простом и эффективном симплексоподобном алгоритме поиска областей независимых параметров, представляющих аргументы целевой функции, оптимизация которой определяет область значений параметров, в которой осуществляется элементарное взаимодействие. Метод был применен к исследованию детальной динамики элементарной реакции прямой трехтельной рекомбинации ионов Cs^+ и Br^- . С помощью метода были определены диапазоны значений кинематических параметров, внутри которых результатом взаимодействия является образование молекулы $CsBr$. Другое применение метода состоит в определении условий, приводящих к трехтельной рекомбинации с максимально возможной при данных начальных условиях степенью стабилизации образующейся молекулы. Определение условий, приводящих к рекомбинации, дает возможность более точно, чем в статистической динамике элементарных процессов, определить механизм или механизмы элементарного процесса, сопровождающего столкновение частиц. Метод позволяет значительно сократить число анализируемых при изучении детальной динамики траекторий, выделив наиболее приоритетные диапазоны значений параметров.

**СТАТИСТИКА ДВИЖЕНИЯ КЛАССИЧЕСКИХ ИОНОВ Cs⁺ И Cl⁻
В ЗАМКНУТОЙ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ПОЛОСТИ В ПОЛИМЕРЕ
С АКЦЕПТОРАМИ И ДОНОРАМИ ЭЛЕКТРОНОВ**

Л. И. Колесникова, Л. Ю. Русин, М. Б. Севрюк

Институт энергетических проблем химической физики РАН, г. Москва

Одним из основных факторов, препятствующих развитию фотовольтаических технологий на основе органических полимерных полупроводников, является недостаток динамической и статистической информации о взаимодействии носителей заряда с фрагментами полимерной цепи в потенциальных полостях, образованных надмолекулярной структурой полимера. В качестве модельной задачи мы рассмотрели движение классических ионов Cs⁺ и Cl⁻ в сферической полости (радиуса 600 Бор) и в эллипсоидальной полости (с полуосями 600, 375 и 150 Бор), в которых также могут присутствовать неподвижные цилиндрические “перемычки”, моделирующие поперечные связи между макромолекулами в сетчатых полимерах, и положительно или отрицательно заряженные сферические включения (“ядра”), моделирующие соответственно акцепторы или доноры электронов. Предполагалось, что ионы (связанные стандартным потенциалом взаимодействия в молекуле CsCl) отталкиваются от преград — стенки полости, перемычек и ядер — по закону мгновенного упругого удара. Исследован также случай, когда при каждом ударе о преграду некоторая доля кинетической энергии иона диссипирует.

Обнаружен ряд статистических закономерностей, относящихся к соударениям ионов с преградами и к актам диссоциации молекулы (изменения знака внутренней энергии E пары Cs⁺–Cl⁻ с отрицательного на положительный) и рекомбинации ионов (изменения знака E с положительного на отрицательный). В отсутствие заряженных ядер акты диссоциации и рекомбинации могут происходить только при столкновениях ионов с преградами (так как в промежутках между столкновениями энергия E сохраняется). При наличии же ядер, напротив, акты осуществляются главным образом “в полете” — в промежутках между соударениями ионов с преградами. Часть результатов расчетов (без диссипации энергии и отрицательно заряженных ядер) изложена в статье Л. И. Колесникова, Л. Ю. Русин, М. Б. Севрюк, Химическая физика, 2010, т. 29, № 10, с. 66–76.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ
ДИМЕРОВ ДИМЕТИЛФОРМАМИДА МЕТОДОМ ТЕОРИИ
ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ**

А. И. Комяк¹, М. А. Ксенофонтов², П. С. Чибирай¹, М. Б. Шундалов¹

¹ *Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь, shundalov@bsu.by*

² *НИИ Прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко, Минск, Беларусь*

Диметилформамид (ДМФА) является представителем простейших амидов с рядом интересных свойств. Благодаря наличию у ДМФА большого (3.91 Д) дипольного момента, предполагается доминирование диполь–дипольных межмолекулярных взаимодействий, вследствие чего осуществляется формирование ближнего порядка в жидкой фазе. Кроме того, жидкий ДМФА представляет собой важный апротонный дипольный растворитель, а формирующиеся в жидкой фазе молекулярные кластеры ДМФА обладают сравнительно малыми энергиями связывания.

В данной работе представлены результаты квантово-химических расчётов структуры и колебательных спектров нескольких вариантов димеров ДМФА. Расчёты выполнялись на основе методов ТФП в приближении B3LYP/cc-pVDZ. Установлено, что наиболее устойчивый димер имеет линейную структуру, которая формируется в результате образования двух однотипных водородных связей между атомом О карбонильной группы и Н альдегидной. Другая линейная структура димера, образование которой также происходит за счёт двух однотипных водородных связей, но уже между атомом О карбонильной группы и Н метильной, обладает большей (5.85 кДж/моль) энергией. Два димера, имеющие слоистую структуру, отличаются друг от друга взаимным расположением альдегидных групп и формируются за счёт образования четырёх водородных связей между атомом О карбонильной группы и двумя атомами Н различных метильных групп. Слоистые димеры также обладают большими (2.21 и 6.06 кДж/моль) энергиями относительно первого линейного димера. Для всех вариантов димеров ДМФА смоделированы колебательные ИК и КР спектры и определены спектральные сдвиги полос поглощения и линий рассеяния относительно мономерной молекулы, а также другие спектральные характеристики.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ИК СПЕКТРОВ НИТРАТОВ МОНОСАХАРИДОВ

М. В. Королевич^{а,б}, В. М. Андрианов^а, Е. П. Чеченина^б

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

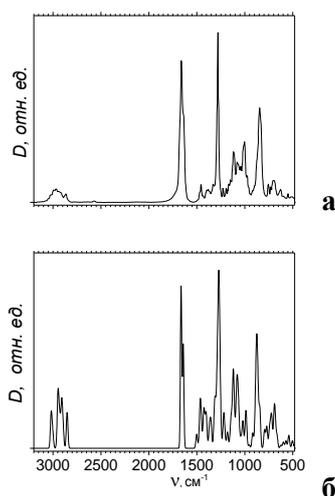
^б *Белорусский государственный аграрный технический университет, Минск*

Представлены результаты применения комбинированного метода теоретического анализа ИК спектров [1], сочетающего классический расчет частот нормальных колебаний в приближении валентного силового поля молекулы с квантово-химической оценкой интенсивностей, для изучения структуры нитратов моносахаридов. На основе систематического исследования в рамках данного метода большого ряда соединений нитроглюкозидов с постепенно усложняющейся структурой молекул (избирательно замещенные ди- и тринитраты, содержащие метильную группу у атома $C_{(1)}$, а также ди- и тринитраты с двумя метильными группами у $C_{(1)}$ и $C_{(4)}$) определен конкретный характер взаимосвязи нитратных заместителей со структурой контура сложных полос поглощения, обусловленных колебаниями этих групп. Выявлены спектро-аналитические возможности практического использования установленных спектро-структурных корреляций.

Также, в частности, в диапазоне $1280 - 1260 \text{ см}^{-1}$, характерном для проявления симметричных валентных колебаний $\nu_s(\text{ONO}_2)$ связей $\text{N}=\text{O}$, выделена ком-

понента сложной полосы около $\sim 1280 \text{ см}^{-1}$ в спектрах нитратов глюкопиранозидов, обусловленная деформационным колебанием $\nu(\text{OCH})_{(6)}$, которая может быть использована как аналитическая при изучении избирательности нитрозамещения гидроксильных групп в $\beta\text{-D}$ -глюкозе.

Выполнен теоретический анализ ИК спектра тринитрата (рисунок), который максимально приближается по структуре к мономерному звену нитрата целлюлозы.



Экспериментальный (а) и расчетный (б) ИК спектры 4-О-метил-2,3,6-три-О-нитро-метил- $\beta\text{-D}$ -глюкопиранозидов

1. М.В.Королевич. Аналитическая инфракрасная спектроскопия сахаридов, дисс. доктора физ.-мат.наук, Минск (2009).

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МАРШРУТА
РЕАКЦИИ ЦИКЛОГЕКСИЛАМИНА С ФЕНИЛОВЫМ ЭФИРОМ
БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ С УЧЕТОМ ВЛИЯНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ**

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

Ивановский государственный университет

С целью установления маршрута аминолиза фенилового эфира бензойной кислоты циклогексиламином (ЦГА) в среде растворителя проведено квантово-химическое моделирование поверхности потенциальной энергии (ППЭ) реакции ЦГА, окруженного 1-2 молекулами модельного растворителя – воды, с фениловым эфиром бензойной кислоты, и этой же реакции в газовой фазе. Расчеты проводились с использованием программного пакета HyperChem 7.52[®]. В качестве координат реакции использовали расстояние между взаимодействующими молекулами и угол атаки нуклеофила (амин) на карбоксильную группу эфира. Молекулы воды размещали вокруг аминогруппы таким образом, чтоб они образовывали с аминогруппой водородные связи и выступали в них в качестве Н-акцепторов.

Полученные ППЭ имеют единственную седловую точку, соответствующую переходному состоянию (ПС) реакции и единственный минимум. Угол атаки молекулы нуклеофила изменяется по мере её приближения к молекуле эфира от фронтального до близкого к аксиальному. Реакции идут в одну стадию, разрыв связи С-О эфира и образование связи С-N продукта происходят почти одновременно, что указывает на протекание процессов по S_N2 пути. Сумма порядков связей R_{C-N} и R_{C-O} больше единицы во всех ПС, что соответствует «сжатому» ПС.

Проведено моделирование структур активированных комплексов реакций. Установлено, что с геометрической точки зрения реакционный центр в ПС представляет собой искаженный тетраэдр. Произведена оценка энергии активации реакций. Обнаружено её уменьшение при переходе от газофазной реакции к процессу, протекающему в водном растворе.

Для исследования влияния специфической сольватации на реакционную способность ЦГА в аминолизе, проведено квантово-химическое моделирование структуры сольватоккомплексов ЦГА с компонентами растворителей, вода-пропанол-2 и вода-диоксан в супермолекулярном приближении.

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПУТИ РЕАКЦИИ
АММИАКА С ФЕНИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ С
УЧЕТОМ ВЛИЯНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ**

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

Ивановский государственный университет

С целью исследования влияния растворителя на механизм ацилирования аммиака, проведено компьютерное моделирование поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) реакции аммиака с феноловым (I) и 3-нитрофеноловым (II) эфирами бензойной кислоты в газовой фазе, а также реакции аммиака с эфиром (II) в присутствии молекул растворителя: 1 и 2 молекулы воды, молекулы воды и молекулы диоксана, молекулы воды и молекулы 2-пропанола. Расчеты проводились с помощью программного пакета HyperChem 7.52[®]. Полученные ППЭ однотипны, имеют единственную седловую точку, соответствующую переходному состоянию (ПС) реакции. Направление атаки нуклеофила изменяется по мере его приближения к карбоксильной группе эфира от фронтального до близкого к аксиальному. Все реакции протекают в одну стадию по S_N2 механизму. Проведен расчет ПС реакций. Найдено, что геометрическая структура ПС представляет собой искаженный тетраэдр.

Произведена оценка энергий активации указанных реакций. Установлено, что она понижается при переходе от газовой фазы к водному раствору, а также при введении в молекулу эфира нитрогруппы. Участие молекулы диоксана в ПС повышает энергию активации по сравнению с ПС реакции в газовой фазе, что указывает на то, что образование ПС, включающего молекулы диоксана, в изучаемой реакции маловероятно. В водном диоксане образуются ПС с участием только молекул воды. В водном изопропанолу важную роль в образовании ПС, наряду с молекулами воды, могут играть молекулы спирта.

Проведено моделирование структуры комплексов аммиака с компонентами водно-органических растворителей, используемых в ацилировании. Показано, что состав комплексов влияет на реакционную способность аммиака и в качестве ее характеристик можно рассматривать вклад и заселенность 2p_z-орбитали атома азота в ВЗМО.

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЯ ПРИ ДВОЙНОЙ СВЯЗИ И ЕЕ ДЕФОРМАЦИИ НА РЕАКЦИЮ ОЗОНА С ЭТИЛЕНОМ.

²Крисюк Б. Э., ¹Майоров А. В., ¹Мамин Э. А., ¹Попов А. А.

¹УРАН ИБХФ, г. Москва

²Институт Проблем Химической Физики РАН, г. Черноголовка

Для озона реакция присоединения к двойной связи широко распространена, давно используется в технике, например для исследования состава каучуков. В литературе обсуждались разные механизмы протекания – согласованное, (Криге) и несогласованное (Демур). Первичным продуктом является молозонид, он неустойчив и быстро распадается на спектр других продуктов и анализ механизма по продуктам реакции затруднен.

В данной работе с помощью методов квантовой химии рассчитывали константы скорости реакции озона с 1-хлорэтиленом. Рассмотрены оба переходных состояния. Эту же реакцию мы рассмотрели введя деформацию двойной связи. Вообще деформация в ряде случаев существенно меняет реакционную способность молекул и макромолекул. Моделирование деформации двойной связи в небольшой молекуле с одной стороны показывает как изменятся реакционная способность соединения ее содержащее, с другой – как изменится механизм реакции, т.е. соотношение скорости превращения через разные переходные состояния.

Для расчета выбраны многоконфигурационные методы с поправками МП2, а также метод ТФП (B3LYP). Использовали набор базисных функций 6-31+G**, программы GAUSSIAN-03, US GAMESS, PC GAMESS

Мы использовали методы, хорошо зарекомендовавшие себя для расчета констант скорости присоединения озона к хлорзамещенным – моно-, ди-, три-, тетрахлорэтилену, для реакции с озона с деформированной С=С связью в 1-хлорэтилене. Они показали, что для этого объекта константа присоединения к озону примерно поровну складывается из двух разных по природе каналов - молекулярного (Криге) и бирадикального (Демура). Эти же методы описывают напряженную реакцию достаточно физично – выполняется закон Гука для растянутых монохлорэтилена и ПС, причем жесткости нечувствительны к методу расчета.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СИГНАЛОВ СПИНОВЫХ ЭХО ЯМР И ДИФФУЗИОННОГО ЗАТУХАНИЯ В ПОЛИМЕРАХ

Т. П. Кулагина, Г. Е. Карнаух, А. Н. Кузина

Институт проблем химической физики РАН

Работа посвящена моделированию сигналов спиновых эхо в трех-импульсной спектроскопии ЯМР с произвольным градиентом магнитного поля и получению данных о процессе самодиффузии в полимерах. Для определения коэффициента самодиффузии в полимерах применяется метод стимулированного эха ЯМР [1,2] с импульсным градиентом магнитного поля, в котором обычно используются только два из пяти сигналов спиновых эхо. В данной работе разработан общий подход для вычисления сигналов спиновых эхо и диффузионного затухания для различных последовательностей РЧ импульсов, указан критерий расстановки импульсов градиента магнитного поля и способы получения корреляционной функции молекулярных движений $k(t)$ из сигналов спада свободной индукции и стимулированного эха. Проведено моделирование сигналов спиновых эхо и диффузионного затухания (рис.1) в полимерных сетках с различной длиной полимерной цепи и молекулярно-массовым распределением. Установлено качественное соответствие модельных и экспериментальных сигналов ЯМР и зависимости среднего квадрата смещений $\langle s^2(t) \rangle$ и коэффициента самодиффузии от средней молекулярной массы полимера.

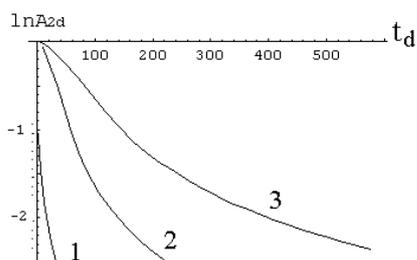


Рис.1. Зависимость логарифма амплитуды диффузионного затухания от времени диффузии. Средняя длина полимерной цепи N_0 : 7 (1), 37 (2), 97 (3).

Литература

1. А. И. Маклаков, В.Д. Скирда, Н.Ф. Фаткуллин, Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров, КГУ, 1987 с.224.
2. Т.П. Кулагина, Г.Е.Карнаух, Л.П. Смирнов, ДАН, 2008, т. 421, №4, с.511-514.

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ
КСАНТОГЕНАТ-ИОНОВ С РАЗЛИЧНОЙ ДЛИНОЙ УГЛЕВОДОРОДНОГО
РАДИКАЛА В МОДЕЛЬНОЙ ФЛОТАЦИОННОЙ СИСТЕМЕ**

И. В. Кунилова, Я. М. Шимкунас, В. Е. Вигдергауз

УРАН Институт проблем комплексного освоения недр РАН

В работе проведена оценка влияния длины углеводородного радикала флотационного реагента-собирателя на изменение ИК-спектральных характеристик и молекулярной структуры водных растворов в целях исследования механизма и закономерностей направленного регулирования свойств поверхности сульфидных минералов. Выполнено исследование формирования гидрофобного слоя ксантогенатов с различной длиной углеводородного радикала на поверхности оптического элемента – селенида цинка в зависимости от концентрации ксантогената. На основании анализа ИК-Фурье спектров многократно нарушенного полного внутреннего отражения для водных растворов бутилового ксантогената калия установлено наличие нескольких экстремумов интенсивностей и смещения полос, отражающих зависимость гидрофобности от структурного, дисперсионного и электростатического факторов.

Исследования надмолекулярной структуры водных растворов флотационных реагентов дали возможность уточнения геометрических параметров при расчетах характеристик электронной структуры модельных конформаций ксантогенатов в смачивающей пленке (парциальные заряды на атомах, распределение электронной плотности, дипольный момент). Определение оптимальных по энергии конформаций ксантогенатов будет использовано при разработке модели образования межфазных ассоциатов во флотационных системах.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ПЕРЕНОСА АТОМА ВОДОРОДА ПРИ ТЕЛОМЕРИЗАЦИИ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА В РАСТВОРЕ ТЕТРАГИДРОФУРАНА.

А.А.Күница, А.Ф. Шестаков

Институт проблем химической физики РАН

С использованием метода функционала плотности (обменно-корреляционный функционал PBE и расширенный базис для псевдопотенциала SBK) были локализованы переходные состояния, пост- и предреакционные комплексы для реакций переноса атома водорода от тетрагидрофурана (ТГФ) на растущую цепь теломера $C_4H_7O(C_2F_4)_n$, где n изменялось в интервале от 1 до 3. Во всех случаях структуры переходных состояний (Рис. 1) и энергетические профили реакций оказались близки.

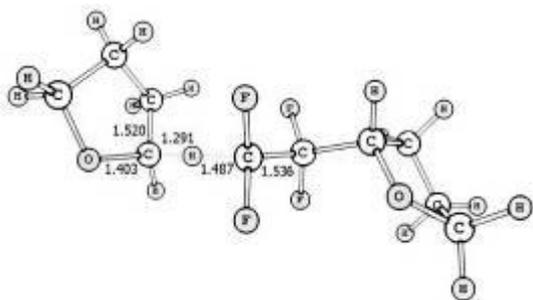


Рис. 1 Переходное состояние для $n=1$

n	E_C	ΔE_A	ΔE
1	-2,49	3,36	-8,36
2	-1,21	2,24	-7,44
3	-1,24	1,94	-7,41

Энергии образования предреакционных комплексов ΔE_C , энергии активации относительно этих комплексов ΔE_A , а также энергии реакции ΔE представлены в таблице в ккал/моль. С учётом экспериментальных молекулярно-массовых распределений были построены ИК-спектры продуктов теломеризации в области

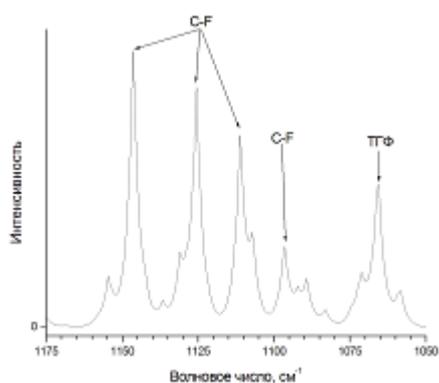


Рис. 2

волновых чисел C-F колебаний (Рис 2). Ширина линии поглощения в теоретическом ИК-спектре и положения максимумов хорошо согласуются с экспериментальными характеристиками полученных теломеров ТФЭ в ТГФ, ИК-спектр которых также имеет сложную структуру полосы C-F колебаний в отличие от полосы с двумя максимумами для политетрафторэтилена. Это позволяет выполнить отнесение линий и объяснить структуру полосы поглощения.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТИ
МЕТАЛЛОВ С УЧЕТОМ ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ -
ТРАНСПОРТА ЭЛЕКТРОННЫХ ПАР В ПОЛЕ ДЕЙСТВИЯ
ЦЕНТРОБЕЖНЫХ УСКОРЕНИЙ И СИЛ**

А.Р. Лепешкин

Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова

Исследование температуропроводности материалов в поле действия центробежных ускорений и сил является новой и сложной проблемой, решение которой имеет актуальное значение для авиакосмической техники и отраслей машиностроения.

Лопатки турбин работают при центробежных ускорениях 40000...60000 м/с² (4000-6000 g) и изменение температуропроводности материала в этих условиях можно ожидать существенным. Кроме ускорений на роторные детали действует растягивающая центробежная сила. Влияние сжимающих сил на теплопроводность металлов ранее исследовалось, но исследования температуропроводности материалов при растяжении ранее не проводились.

Предложена методика определения теплофизических характеристик материалов в поле действия центробежных ускорений и сил. Разработано устройство для определения указанных характеристик на разгонном стенде с использованием вакуумной камеры. Приведены результаты исследований нестационарного нагрева теплопроводника в поле действия центробежных ускорений и сил. По полученным результатам представлены оценки температуропроводности и теплопроводности теплопроводника, что обеспечит моделирование процесса.

Из анализа результатов экспериментальных исследований следует, что температуропроводность проводника на частотах вращения 2500 и 5000 об/мин возрастает в 2 и 3 раза соответственно. В наблюдаемом новом эффекте температуропроводности присутствуют две составляющие: от действия центробежного ускорения и растягивающей центробежной нагрузки. Указанный рост температуропроводности связан с увеличением электронной проводимости в металле за счет транспорта теплоносителей - свободных электронов и электронных пар в поле действия центробежных ускорений.

МОДЕЛИРОВАНИЕ НАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ МИКРО-НАНО-СТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ В ПОЛЕ ДЕЙСТВИЯ ЦЕНТРОБЕЖНЫХ СИЛ

А.Р. Лепешкин

Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова

Наиболее эффективная теплозащита материалов деталей авиадвигателей новых поколений от теплового потока с помощью покрытий происходит в случае использования керамических покрытий на основе диоксида циркония ZrO_2 . С помощью электронно-лучевого метода образуется керамическое покрытие столбчатой микро-нано-структуры на поверхности жаростойкого металлического подслоя.

В данной работе проводились расчетные исследования напряженно-состояния (НДС) элементов (столбиков) микро-нано-структурного керамического теплозащитного покрытия (ТЗП) лопатки ГТД с учетом того, что в условиях эксплуатации материалы лопатки и ТЗП нагружены центробежными силами. Деформация подслоя под действием центробежных и газовых сил совместно с температурной деформацией сопровождается увеличением nano-расстояния между ножками столбчатого покрытия, сросшаяся поверхность которого при этом растрескивается на блоки и одиночные столбики. Под действием центробежных сил ножки волокон (столбиков) покрытия подвергаются изгибу. Низкая прочность керамики при растяжении ($\sigma_B \leq 50-200$ МПа) приводит к разрушению покрытия. Поэтому расчет максимально допустимой толщины “столбчатого” ТЗП должен проводиться с учетом температуры эксплуатации, центробежных и газовых нагрузок, а также конфигурации столбиков ТЗП. На основе проведенных расчетов напряженного состояния с учетом конусности столбиков получены распределения изгибных напряжений по высоте одиночных столбиков и столбиков, находящихся в блоках, керамического покрытия толщиной 120 мкм при воздействии центробежных и газовых сил. При расчете НДС столбиков в блоках использовалась гипотеза плоско-параллельного движения. При нанесении тонкого металлического слоя (экрана) толщиной 3-5 мкм на поверхность микро-нано-структурного керамического покрытия изгибные напряжения в основании столбиков снижаются.

КАТАЛИЗИРУЕМЫЕ КОМПЛЕКСАМИ Pt(II) РЕАКЦИИ ИОДБЕНЗОЛА. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ ПРОГНОЗ И ЭКСПЕРИМЕНТ

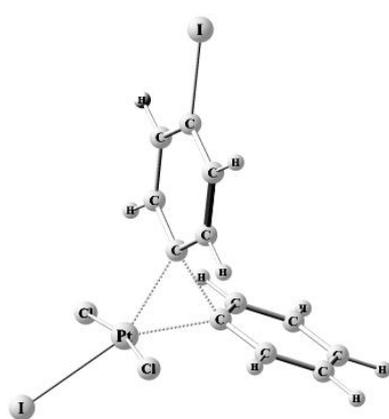
С.Л.Литвиненко^а, А.О.Харанеко^б, Т.В.Безбожная^а

^аИнститут физико-органической химии и углеродимии им. Л.М.Литвиненко

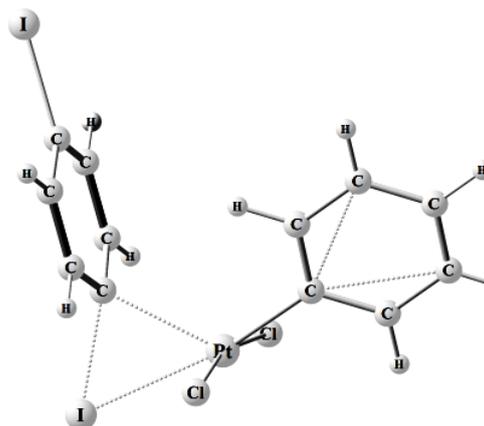
НАН Украины, г.Донецк

^бДонецкий национальный университет, химический факультет

Методом DFT (GAMESS, B3LYP/SBKJC-d,p) рассчитаны структуры переходных состояний, соответствующие двум возможным маршрутам восстановительного элиминирования из диарильного комплекса Pt^{IV}, образующегося, как полагают, промежуточно в реакции йодбензола с K₂PtCl₄. Показано, что образование 4-йодбифенила является термодинамически более выгодным, чем 1,4-диiodбензола: рассчитанная разница $\Delta\Delta G^\ddagger$ переходных состояний (TS-I) и (TS-II) составляет -10.38 ккал.



TS-I



TS-II

Механизм реакций в исследованных нами ранее системах включает активацию связи Ar-H с промежуточным образо-

ванием частицы Ar-Pt^{II}, окислительное присоединение к ней Ar'I и последующее C-C или C-I восстановительное элиминирование конечного продукта Ar-Ar' или I-Ar'-I из Ar'-Pt^{IV}(I)-Ar'. В согласии с результатами квантовохимических расчетов, йодбензол, сочетающий одновременно свойства арена и арилиодида в исследованных условиях (PhI – K₂CO₃ - 18-crown-6 - 0.5 мольн.% K₂PtCl₄), превращается, преимущественно, в 4-йодбифенил – продукт C-C восстановительного элиминирования из диарилиодидного комплекса Pt^{IV}.

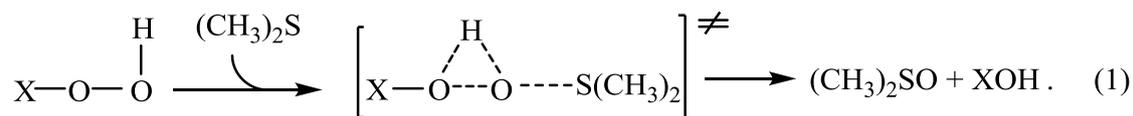
МЕХАНИЗМЫ ОКИСЛЕНИЯ ДИМЕТИЛСУЛЬФИДА ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА И ПЕРОКСИБОРАТАМИ

С.Л. Литвиненко^а, В.Л. Лобачев^а, Л.М. Дятленко^б, Н.А. Туровский^б

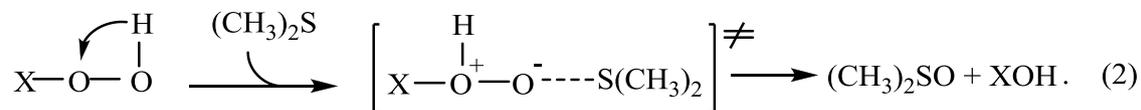
^аИнститут физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАНУ
Украина 83114, Донецк, ул. Р.Люксембург, 70. E-mail: lmarvl@ivc.com.ua

^бДонецкий Национальный Университет, Украина 83055, Донецк, ул. Универси-
тетская, 24

Квантово-химическими методами изучены два механизма окисления диметилсульфида (Me₂S) пероксидами ХООН (Х=Н, В(ОН)⁻₃ и В(О₂Н)(ОН)⁻₂). Первый (механизм “переноса О-атома”) предполагает, что разрыв связи О–О в ХООН и образование связи О–S происходит в медленной стадии реакции с синхронным или последующим переносом Н-атома на удаленный атом кислорода:



Во втором механизме (“переноса Н-атома”) атака кислорода на субстрат происходит после 1,2-сдвига атома водорода в молекуле ХООН



Методом DFT в приближении B3LYP/6-311G-d,p найдено, что для пероксида водорода (Х=Н) механизм (1) является энергетически более выгодным, чем механизм (2): активационные барьеры (ΔG) составляют 31,5 и 43,2 ккал/моль соответственно.

В случае пероксиборатов предпочтительным является механизм (2): для реакций с монопероксиборатом (Х=В(ОН)₃⁻) и дипероксиборатом (Х=В(ОН)₂ООН⁻) барьеры маршрута (2) соответственно на 11 и 12 ккал/моль ниже, чем для маршрута (1).

Рассчитанное отношение констант скорости реакций Me₂S с H₂O₂, В(ООН)(ОН)₃⁻ и В(ООН)₂(ОН)₂⁻ равно 1:4:80, что близко к экспериментально найденному отношению 1:3:100.

ИССЛЕДОВАНИЯ РЕАКЦИЙ ПОЛУЧЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ КАРБОДИИМИДНОЙ СТРУКТУРЫ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДОВ КОМПЬЮТЕРНОЙ ХИМИИ

О.А. Литова, А.В. Гаврилова, А.Д. Кирилин, С.П. Князев, Е.Г. Гордеев

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

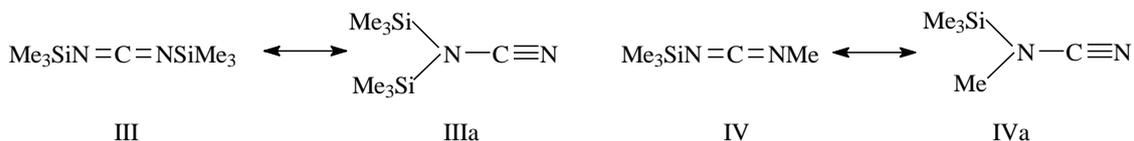
Новые предкерамические мономеры и олигомеры незаменимы для получения уникальных термостойких композиционных и керамических материалов с высокими прочностными характеристиками, работающих в условиях высоких циклических термомеханических нагрузок при агрессивном воздействии внешней среды. Целью настоящей работы является исследование реакций получения соединений карбодиимидной структуры с помощью методов компьютерной химии.

В качестве исследуемых реакций были выбраны реакции взаимодействия N,N'-бис(триметилсилил)карбодиимида с диметилдихлорсиланом и диметоксидиметилсиланом, а также реакция взаимодействия гексаметилдисилазана с дицианамидом

Известно, что углеродные аналоги N,N-дисиллилпроизводных цианамидов в обычных условиях могут существовать в двух изомерных формах: цианамидной $(R_3Si)_2N-C\equiv N$ и карбодиимидной $(R_3SiN=C=NSiR_3)$.

Для N-силил-N-алкил(ацил)карбодиимидов не исключена возможность существования таутомерного равновесия.

С целью проверки данного предположения и с целью определения возможного строения молекул, было проведено моделирование и расчет молекулярной и электронной структур цианамидной и карбодиимидной форм.



На следующем этапе с целью установления структуры конечного продукта реакций взаимодействия N,N'-бис(триметилсилил)карбодиимида с диметилдихлорсиланом и диметоксидиметилсиланом эти реакции были исследованы с помощью методов компьютерной химии.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ ПЕРЕКИСНОГО ОКИСЛЕНИЯ ФЕНОЛЬНЫХ АНТИОКСИДАНТОВ

В. Б. Лужков

Отдел кинетики химических и биологических процессов, Институт Проблем Химической Физики РАН, Черноголовка.

Фенолы составляют важнейший класс антиоксидантов в биологических и химических системах, и, вследствие этого, исследования свободно-радикальных реакций этого класса соединений представляют большой научный интерес. Ингибиторные свойства фенолов обусловлены на несколько порядков более высокими скоростями реакции перекисных радикалов с фенольной группы O–H, чем с C–H группами углеводородов, при одинаковых энтальпиях реакций. Автором был исследован этот эффект на примере реакций окисления фенола и толуола гидроперекисным радикалом и установлены новые фундаментальные черты электронного механизма эффекта ингибирования. Показано, что расчеты методом функционала плотности с учетом влияния растворителя достаточно хорошо передают экспериментальные значения энергий активации переноса атома H с PhOH и PhCH₃ на HOO• и теплоты реакций. При этом открыто, что реакции фенола и толуола протекают по разным механизмам, а именно, в первом случае перенос H• протекает как сопряженный перенос H⁺ и e⁻, в то время как во втором – как неполярный отрыв атома H.

Существование двух различных механизмов переноса H• подтверждено расчетами кинетических H/D изотопных эффектов (КИЭ). Расчётные значения КИЭ для перекисного окисления PhOH и PhCH₃ составили 10.7 и 17.0 (при 65 С°). Существующая разница значений обусловлена как семи-классическим вкладом, так и эффектом туннелирования. Интересным наблюдением явилось то, что двум механизмам переноса атома H соответствует совершенно различные моды внутренних колебаний в переходных состояниях соответствующих реакций.

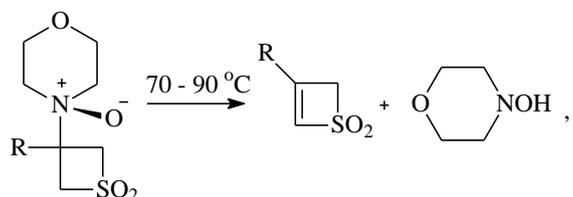
В заключительной части представлены расчеты профиля свободной энергии реакции PhOH с (CH₃)₃COO• в среде CHCl₃ методом молекулярной динамики в сочетании с эмпирической моделью валентных связей. Представлена модификация функций силового поля для расчета свободно-радикальных процессов. Обсуждено влияние растворителя на активационный барьер.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ КОУПА В РЯДУ N-ОКСИДОВ 3-(N-МОРФОЛИНО)-3-R-ТИЕТАН-1,1-ДИОКСИДОВ

С. Н. Лящук

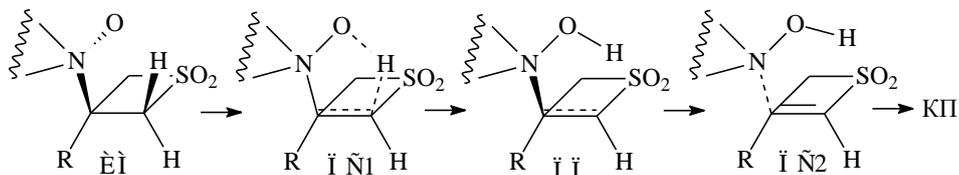
Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко
НАН Украины, ул.Р.Люксембург 70, 83114, Донецк, Украина, lyaschuk@ukr.net

Примеров элиминирования по Коупу для соединений, в которых атом азота связан с гетероциклическим фрагментом известно мало, так как в этом случае часто имеются существенные стерические препятствия протеканию такой реакции. Автором показано, что термоллиз ряда N-оксидов 3-(N-морфолино)-3-R-тиетан-1,1-диоксидов легко протекает при температуре 70-90 °С:



где R = H, Me; *t*-Bu; Ph; *p*-Cl-Ph.

С целью установления особенностей механизма этой реакции в рамках квантово-химического приближения AM1 с оптимизацией по всем независимым переменным были рассчитаны участки ППЭ, которые соответствуют возможным каналам протекания реакции, проведена полная оптимизация геометрии исходных молекул (ИМ), переходных состояний (ПС), промежуточных и конечных продуктов (ПП и КП) реакции, определены ее термодинамические параметры.



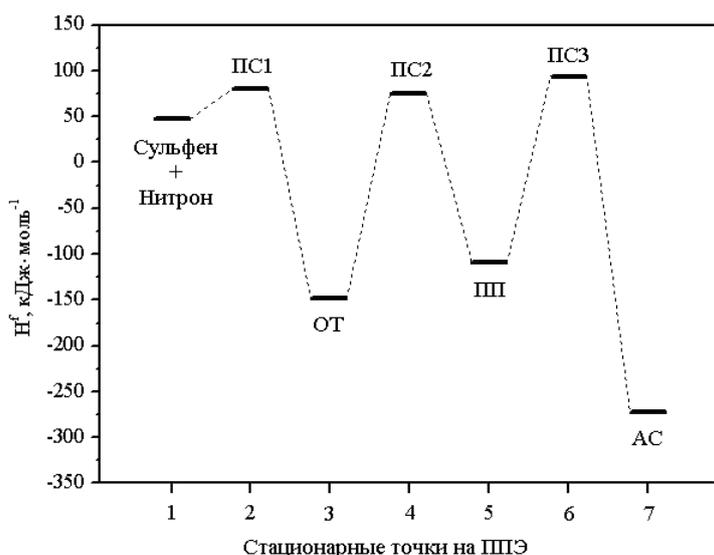
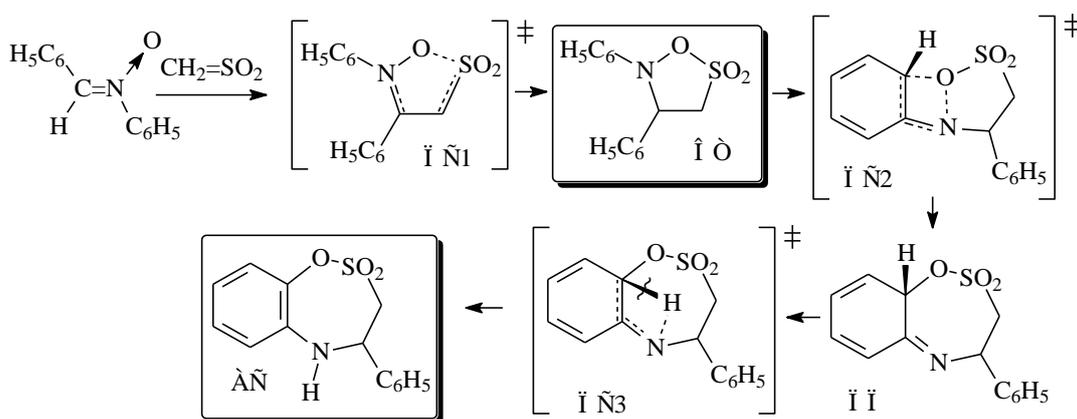
Результаты расчетов указывают на стадийный механизм реакции, причем ПС1 при всех заместителях R не является строго плоским вследствие наличия стерических препятствий точной ориентации атомов. В ряду R: H < Me < *t*-Bu отклонение пятичленного ПС1 от плоскости возрастает и достигает 12 °. В целом, с учетом термодинамики отдельных стадий, исследуемый процесс является энергетически выгодным, что подтверждено экспериментально.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ СУЛЬФЕНА С ДИАРИЛНИТРОНОМ МЕТОДОМ РМ6

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*

При исследовании модельной системы полуэмпирическим квантово-химическим методом РМ6 показано, что механизм реакции дифенилнитрона с сульфеном, в результате которой образуется азасульфон (АС) (4,5-дигидро-3H-1,2,5-бензоксатиазепин-2,2-диоксид), включает промежуточное образование нестойкого 1,2,5-оксатиазол-2,2-диооксида (ОТ) и его последующую изомеризацию в АС через переходные состояния ПС2, ПС3 и промежуточный продукт ПП:



Реакция в целом является экзотермической, а перегруппировка ОТ в АС термодинамически выгодной, что согласуется с экспериментальными результатами. Обсуждаются особенности отдельных стадий реакции и строения ПС и ПП.

**ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ ВЛИЯНИЯ
СОПРЯЖЕННОСТИ ДВОЙНОЙ СВЯЗИ НА МЕХАНИЗМ ОЗОНОЛИЗА
НА ПРИМЕРЕ ПРОПИЛЕНА, АКРОЛЕИНА, АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ,
АЛЛЕНА И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ**

А.В.Майоров¹, Б.Э.Крисюк², А.А.Попов¹

¹*Институт биохимической физики, Москва, hruk@list.ru*

²*Институт прикладной химической физики, Черноголовка*

В данной работе производили расчеты следующими методами квантовой химии: методом, основанным на использовании теории функционала плотности (ТФП) с использованием гибридных функционалов: трехпараметровый функционал Бекке и корреляционный функционал Ли, Янга и Парра (B3LYP); а также методом, основанным на теории возмущений Меллера-Плессе 2-го порядка (МП2); и многоконфигурационным методом самосогласованного поля (МКССП) с использованием поправок МКМП2. Расчеты проводились в базисных наборах функций 6-31+G**/6-311+G** и aug-cc-PVDZ.

Для расчетов использовали программы Gamess US, Pcgamess, Gaussian06, программы для расчета термодинамики из нормальных частот колебаний Moltran.

Было проведено сравнение реакционной способности сопряженной двойной связи в Изучение методами квантовой химии конкуренции механизмов озонлиза Криге и Демура сопряженных и несопряженных систем на примере пропилена, акролеина, акриловой кислоты, аллена и акриловой кислоты при взаимодействии с озоном. Рассчитаны константы скорости реакции и соотношение путей озонлиза $k_{\text{криге}}:k_{\text{демура}}$. Для пропилена это – 2.5, для акролеина – 1.7, для акриловой кислоты – 0.005, для аллена – 1.14, для аллилового спирта – 172. То есть в случае полноценного сопряжения (акриловая кислота) реакция идет по механизму бирадикального взаимодействия (Демур), для пропилена реакция идет в основном по механизму 1,3-циклоприсоединения (Криге), для систем со слабым сопряжением (акролеин и аллен) наблюдается конкуренция обоих механизмов. При этом в случае полноценного сопряжения и в случае обычной двойной связи скорость реакции (пропилен и акриловая кислота) на 2-3 порядка выше, чем в случае слабого сопряжения, когда наблюдается конкуренция механизмов.

Полученные данные показывают, что двойные связи в вышеописанных ситуациях могут быть дифференцированы методом озонлиза. Так же в данной работе показано, что метод B3LYP является размерно несогласованным методом.

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ
ДЕФОРМАЦИИ ДВОЙНОЙ СВЯЗИ НА МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ
ОЗОНА С МОНОХЛОРЕТИЛЕНОМ**

¹Мамин Э. А., ²Крисюк Б. Э., ¹Майоров А. В., ¹Попов А. А.

¹*Институт Биохимической Физики им. Эмануэля РАН, Москва*

²*Институт Проблем Химической Физики РАН, Черногловка*

Реакция присоединения озона к двойной связи широко распространена, давно используется в технике, например для исследования состава каучуков. Эта реакция важна в экологии, в частности является эффективным каналом распада продуктов сгорания, сажи. Несмотря на это, до сих пор нет детального понимания механизма этой реакции. В литературе обсуждались разные механизмы протекания – согласованное присоединение (Криге) и несогласованное (Демур). Первичным продуктом является молозонид, он неустойчив и быстро распадается на спектр других продуктов, поэтому анализ механизма по продуктам реакции затруднен.

Цель данной работы исследовать влияние деформации двойной связи на реакцию озона с 1-хлорэтиленом. Деформация последнего моделирует реакцию озона с циклоолефинами и фрагментами полимеров. Кроме того, деформация изменяет параметры переходных состояний (седловых точек), реагентов и может изменить соотношение каналов реакции. Для расчета выбраны многоконфигурационные методы с поправками 2-го порядка теории возмущений, а также гибридный метод функционала плотности. Использовали набор базисных функций 6-31+G**, программы GAUSSIAN-03, US GAMESS, PC GAMESS.

Деформируемая связь C=C в задачах на поиск минимума (в случае реагента C₂H₃Cl) и поиска седловой точки первого порядка фиксировалась. Последнее находили, используя геометрию состояний, находящихся до и после ПС на координате реакции. В найденных таким образом точках проводили расчет частот нормальных колебаний, и, с помощью программы MOLTRAN, энтальпию, энтропию. Все последующие данные, если это не оговорено, получены в базисе 6-31+G**.

При растяжении C=C связи энергия активации уменьшается для всех методов, чего и следовало ожидать т.к. растягивающая сила в этом случае действует вдоль координаты реакции.

Константа скорости растет с деформацией экспоненциально, такая зависимость вообще характерна для реакций с напряжением, независимо от порядка и механизма. Отношение скоростей реакции через ПС1 и ПС2 для этилена составляет примерно 100:1, для 1-хлорэтилена – примерно 1:2, поэтому в последнем случае можно в принципе наблюдать продукты ПС2.

РЕЛЕЙНЫЙ ЭФФЕКТ КОНТАКТНОЙ СПИНОВОЙ ПЛОТНОСТИ НА ЯДРАХ ^{19}F ВО ФТОРАЛКИЛИРОВАННОЙ π -РАДИКАЛЬНОЙ ЗАРЯДОВОЙ ТРИАДЕ

**К. В. Мжельская, И.С. Чаусов, П.В. Мельников, Д.М. Смекалкин,
Е.А. Поленов**

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

Релейные зарядовый эффект (РЗЭ) состоит в том, что во фторалкилзамещённых свободных π -радикалах константа Ферми-контактного взаимодействия с ядрами ^{19}F зависит от природы граничной МО. Для анализа удобна изоструктурная зарядовая триада (ЗТ): $\bullet\text{C-CF}_3 \leftrightarrow \bullet\text{C-CF}_3 \leftrightarrow +\bullet\text{C-CF}_3$, но реальна изоструктурная анион – катион радикальная диада (АР-КР), но топология нейтрального радикала (НР) иная в принципе.

Всё же для квантово-химического моделирования ЗТ доступна «скользящим» способом из сравнения рядов симметрично замещённых гомологов-полиенов с трансoidными цепями в состояниях с открытыми оболочками $(\text{CF}_3)(\text{R})\text{C}(\text{CH})_n\text{C}(\text{CF}_3)(\text{R})$, где $\text{R}=\text{H}$, CH_3 , CF_3 . Состояния АР и КР возможны в чётных цепях, но нечётные гомологи сами НР. Методом ROHF (6-31G) были рассчитаны нечётные цепи с симметрией C_{2v} , а чётные - с C_{2h} . Данные с полной оптимизацией геометрии (рис. 1) наглядно подтверждают РЗЭ, как-то:

$$\langle \mathcal{R}_F \rangle [(-\text{CH-})_n]_{\text{AP}} > \langle \mathcal{R}_F \rangle [(-\text{CH-})_n]_{\text{NR}} > \langle \mathcal{R}_F \rangle [(-\text{CH-})_n]_{\text{KR}} \quad (1)$$

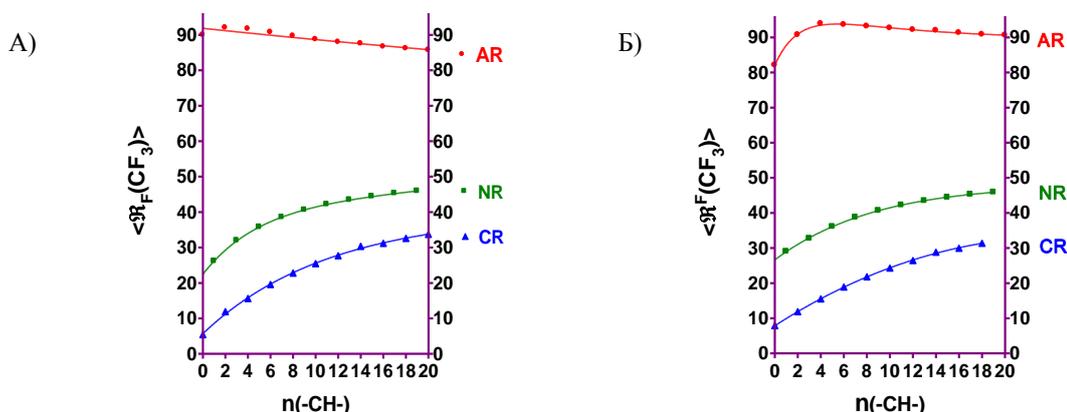


Рис. 1. Факторы СТВ $\langle \mathcal{R}_F(n) \rangle$ у CF_3 -групп при полной оптимизация геометрии в рядах $(\text{CF}_3)(\text{R})\text{C}(\text{CH})_n\text{C}(\text{CF}_3)(\text{R})$, где А) $\text{R}=\text{H}$; Б) $\text{R}=\text{CH}_3$.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА БИОСИНТЕЗА ХРОМОФОРА ЗЕЛЕННОГО ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО БЕЛКА

В.А. Миронов, А.В. Боченкова, А.В. Немухин

МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва

Зеленый флуоресцентный белок (GFP) и его гомологи широко используются в биотехнологии в качестве флуоресцентных меток. Флуоресцентные свойства этих белков объясняются присутствием в их структуре хромофора, образующегося в результате автокаталитической циклизации трех аминокислотных остатков с последующим их окислением молекулярным кислородом. Известно, что окружение хромофора оказывает значительное влияние на свойства зрелого хромофора. Понимание процесса биосинтеза важно для направленного синтеза флуоресцентных белков с необходимыми свойствами, например, для синтеза красных флуоресцентных белков с пиками поглощения/эмиссии в области окна прозрачности тканей живых организмов.

В работе исследованы основные стадии реакции биосинтеза хромофра белка EGFP (Ser65Thr, PDB ID: 1EMA): стадии циклизации и окислительной дегидратации. Для последней проанализированы различные пути данного процесса. Показана каталитическая роль остатков Arg96 и Glu222: в отсутствие этих остатков повышаются энергетические барьеры данной реакции. Показаны основные стадии процесса окисления: депротонирование прекурсора хромофора, перенос электрона на молекулу кислорода на ППЭ триплетного состояния, триплет-синглетный переход и образование продукта.

Данная работа поддержана грантом РФФИ (проект № 08-03-00914-а), а также грантом Президента Российской Федерации (МК-64815.2010.4). Большая часть расчетов была выполнена с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса СКИФ-МГУ «Чебышев».

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ
ЗАСЕЛЁННОСТИ “ТЁМНЫХ” СОСТОЯНИЙ ТРЁХУРОВНЕВОЙ
МОЛЕКУЛЫ ПРИ ФОТОИЗОМЕРИЗАЦИИ**

В.А. Морозов^{*}, Ю.М. Дубина^{}**

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

*** Институт проблем управления РАН, Москва*

Приводятся результаты описания некоторых характерных особенностей процесса фотоизомеризации многоатомных молекул и соответствующие изменения во времени поля облучения и вторичного излучения на основе математического моделирования динамики заселённости изомерных состояний молекулы с использованием трёхуровневой системы V-конфигурации в предположении, что возбуждённые собственные состояния молекулы вырождены, связаны изомер-изомерным внутримолекулярным взаимодействием, и одно из них является излучательным. Рассмотрены случаи облучения коротким (по отношению ко времени жизни возбуждённого состояния соответствующей двухуровневой молекулы при спонтанном излучении) синусоидальным, а также длительным прямоугольным импульсом облучения. Динамика заселённости состояний описана на основе решений уравнения Лиувилля для оператора плотности молекулы при феноменологическом учёте затухания её возбуждённых состояний и на основе решений управляющего уравнения общей теории релаксации в форме Линдблада – при описании динамики соответствующих суперпозиционных невырожденных, коллективно распадающихся состояний молекулы, “развязанных” относительно изомер-изомерного взаимодействия. Приводятся примеры динамики заселённости состояний, которая характеризуется много меньшей скоростью рассеяния светового импульса и послесвечения по сравнению со скоростью рассеяния и послесвечения соответствующей двухуровневой молекулы, т.е. примеры динамики заселённости так называемых “тёмных” состояний.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ, ОПИСЫВАЕМЫХ ДВУХКОМПОНЕНТНЫМ ПАРАМЕТРОМ ПОРЯДКА

А. А. Муковнин, В. М. Таланов

*Южно-Российский государственный технический университет
(Новочеркасский политехнический институт)*

В рамках теории фазовых переходов Ландау проведено моделирование фазовых равновесий в системах, инвариантных относительно преобразований кристаллического класса $3m$. Такие превращения характерны для широкого класса веществ: сплавов, сложных оксидов, молекулярных кристаллов и т.д.

На основе сформулированных условий минимума термодинамического потенциала как функции двухкомпонентного параметра порядка, преобразующегося по неприводимому представлению E_g , разработана методика определения термодинамически устойчивых фаз. На языке Delphi написана компьютерная программа, реализующая эту методику и выводящая результат расчёта на экран в виде двумерной фазовой диаграммы. При этом в областях сосуществования двух фаз отображаются линии фазовых переходов первого рода. Предусмотрена возможность построения сразу нескольких таких сечений, что позволяет проследить эволюцию фазовой диаграммы, вызванную изменением какого-либо третьего коэффициента разложения потенциала.

С использованием созданной программы проведена классификация возможных типов фазовых диаграмм для случая разложения термодинамического потенциала шестой степени по компонентам параметра порядка.

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ АСПЕКТОВ СТРУКТУРНО- ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ LVV-ГЕМОРФИНА-7

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

Институт физических проблем, Бакинский Государственный Университет

Важную роль в исследовании структурно-функциональной взаимосвязи биологически активных молекул играют работы по выявлению роли функционально важных остатков в формировании трехмерной структуры. Установлено, что опиоидный пептид LVV-геморфин-7 (Leu-Val-Val-Tyr-Pro-Trp-Thr-Gln-Arg-Phe) связывается с высоким родством с рецептором ангиотензина IV, а также ингибирует каталитическую активность идентичного этому рецептору инсулин-регулирующей аминопептидазы, проявляя широкий спектр физиологического действия, включая клеточное размножение и улучшение памяти. Бiotесты показали, что монозамещения Tyr⁴ и Trp⁶ на аланин приводят к 10-кратному уменьшению родства данного пептида к указанным рецепторам. С целью выяснения роли указанных остатков в формировании трехмерной структуры исследуемого пептида в рамках механической модели были изучены конформационные свойства его монозамещенных аналогов [Ala⁴]-LVV-геморфин-7 и [Ala⁶]-LVV-геморфин-7. Изучение конформационных возможностей этих молекул было проведено в поле стабильных конформационных состояний природной молекулы, установленных в наших предыдущих работах. Результаты расчета показали, что при замене остатка Tyr на Ala устойчивой остается конформация с поворотом на тетрапептидном сегменте 4-7 аминокислотной последовательности. Данная конформация аналога отличается от глобальной конформации природного пептида свернутостью трипептидного С-концевого участка молекулы. Замена же остатка Trp на Ala приводит к деструкции поворота на соответствующем тетрапептидном участке, в результате которой он принимает вытянутую структуру. Можно сделать вывод, что потеря активности LVV-геморфина-7 при замене остатка Tyr не объясняется конформационным фактором и возможна из-за отсутствия химической группы, локализованной в боковой цепи тирозина, а Trp играет важную роль в пространственном формировании поворота на тетрапептидном участке Tyr⁴-Thr⁷, реализующемся в биологически активной конформации.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭПР ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНОВ В МОДЕЛЯХ ФОТОСИНТЕЗА

**О. В. Неврова¹, А. В. Лобанов¹, О. Н. Бржевская², Е. Н. Дегтярев^{1,2},
Г. Г. Комиссаров¹, О. С. Неделина²**

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

²*Институт биохимической физики имени Н.М. Эмануэля РАН, г. Москва*

Методом электронного парамагнитного резонанса исследован перенос e^- в фотосистеме хлорофилл (Хл) + моноанион фосфат H_2PO_4^- .

В водно-спиртовых замороженных (77 К) растворах Хл ($8 \cdot 10^{-5}$ моль/л) в присутствии H_2PO_4^- (0.5 моль/л) при облучении светом лампы ДРШ-1000 с $\lambda = 240\text{--}390$ нм или >320 нм наблюдали образование катион-радикала хлорофилла $\text{Хл}^{\bullet+}$ и продукта диссоциативного захвата низкоэнергетического электрона (<2 эВ) – атома водорода по схеме: $e^- + \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightarrow [\text{H}_2\text{PO}_4^-]^\bullet \rightarrow \text{H} + \text{HPO}_4^{2-}$, что свидетельствует о фоторазделении зарядов в системе Хл/фосфат [1, 2]. В модели флуорофор/фосфат в присутствии акцепторов электрона KNO_3 или 2-метил-1,4-нафтохинона (витамин K_3 , $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) сигнал ЭПР атома водорода исчезает и регистрируется сигнал анион-радикала NO_3^{2-} или усиление интенсивности сигнала ЭПР от катион-радикала хлорофилла $\text{Хл}^{\bullet+}$ соответственно; в случае витамина K_3 с $C = 10^{-4}$ моль/л, помимо усиления сигнала от $\text{Хл}^{\bullet+}$, сигнал от атома водорода в ~ 2.5 раза меньше, чем в отсутствие нафтохинона. Дополнительное введение «суицидного» донора электрона ЭДТА в систему не оказало значительного влияния на спектр ЭПР. Также показано, что интенсивность спектра ЭПР атомарного водорода при освещении образцов с $\lambda > 320$ нм является наибольшей в случае, когда концентрация моноаниона фосфата H_2PO_4^- наибольшая (слабокислая среда).

Работа выполнена при поддержке МНТЦ (проект 3910), программой Президиума РАН П-15 и Ведущей научной школой (грант НШ-65059.2010.3).

[1]. Лобанов А.В., Сафина Ю.А., Неврова О.В., Комиссаров Г.Г. / В коллективной монографии «Проблемы зарождения и эволюции биосферы» (под ред. Э.М. Галимова). М.: Книжный дом «Либроком», 2008. 552 с.

[2] Неделина О.С., Бржевская О.Н., Дегтярев Е.Н., Зубков А.С., Артюхов В.И., Чернозатонский Л.А. / Там же.

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЗМА
ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ МЕТАНА В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ В
ПРИСУТСТВИИ БИЯДЕРНОГО АКВАКВЕРЦЕТИНОВОГО
КОМПЛЕКСА ЗОЛОТА (I)**

Н.Г. Никитенко, А.Ф. Шестаков

Институт Проблем Химической Физики РАН

Недавно экспериментально разработана биомиметическая модель на основе комплексов золота с кверцетином, в присутствии которых происходит селективное окисление метана до метанола кислородом воздуха при комнатной температуре и атмосферном давлении. Для выяснения строения активного центра, механизма активации и окисления С-Н-связи метана нами было выполнено квантово-химическое моделирование данного процесса. Все расчеты выполнены в программе «Природа» методом функционала плотности PBE с использованием расширенного базисного набора для псевдопотенциала SBK.

Установлено, что наиболее вероятным активным центром в реакционной системе является биядерный аквакверцетиновый комплекс золота (I), $[\text{Au}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Qc})_2]$. Выяснено, что активация С-Н-связи метана протекает через стадию вытеснения молекулы воды и образования комплекса с координированной молекулой метана. Дальнейшее расщепление С-Н-связи рассмотрено по двум возможным механизмам: окислительному присоединению или электрофильному замещению. Оказалось, что наиболее выгодным с кинетической и термодинамической точки зрения является второй механизм, который связан с переносом протона от метана на атом кислорода кверцетинового лиганда через молекулу воды с образованием метильного комплекса золота (I). Процесс протекает с большим энергетическим выигрышем, если один из Qc-лигандов депротонирован по пирокатехиновому фрагменту. Затем нами рассмотрена трансформация метильного комплекса с молекулярным кислородом в продукты реакции – метанол и комплекс Au (I) с координированной молекулой перекиси водорода. В ходе процесса наблюдается термодинамический выигрыш, а также невысокие активационные барьеры, которые приводят к выводу о возможности протекания реакции в мягких условиях по предложенному механизму.

ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЯ КИНЕТИКИ ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ АМИНОВ, АМИДОВ, ИМИНОВ, ИМИДОВ И ГУАНИДИНОВ

С. Н. Никольский, А. А. Тур, А. С. Масалимов

*Карагандинский государственный университет имени Е. А. Букетова,
Республика Казахстан*

ЭПР-спектроскопических исследования протолитических свойств амидов, карбаматов и уретанов показывают, что они обладают уникальными протолитическими свойствами. Для установления всех электронных факторов, влияющих на специфическую основность азотсодержащих протоноакцепторов, нами был проведен квантово-химический анализ протоноакцепторных свойств простейшего имида и некоторых простейших оснований: аммиака, метиламина, енамина, а также формамида с помощью пакета «GAUSSIAN-2003» с использованием полуэмпирического метода UHF PM3. В таблице представлены рассчитанные величины сродства к протону (СП) и потенциалов ионизации (ПИ) для имида и других родственных протоноакцепторов.

Таблица

Основание	СП, ккал/моль	ПИ, ккал/моль
Енамин	199,09	-177,83
Аммиак	197,11	-203,13
Метиламин	195,07	-209,85
Имин	189,33	-208,43
Формамид	179,13	-214,49

Из приведенных данных, видно, что имин, как и формамид обладает меньшей величиной сродства к протону по сравнению с аммиком и аминами. Можно отметить также факт возрастания величин сродства к протону ука-

занных азотистых оснований по мере уменьшения значений их потенциалов ионизации. Исключение составляет имин. Следует также отметить, что расчетные величины ПИ и СП исследованных изолированных молекул органических оснований не выдерживают строгой физико-химической корреляции с экспериментальными значениями их констант ионизации pK_a , так как последние отражают суммарное влияние водной среды на процесс титрования указанных азотцентрированных протоноакцепторов.

**АТОМ НЕИСЧЕРПАЕМЫЙ.
ОСОБЕННОСТИ ОПТИЧЕСКОГО СПЕКТРА АТОМА**

Б.К. Новосадов, А.Ю. Кирий

ГЕОХИ РАН (Москва)

Рассматривается проблема анализа связанных состояний многоэлектронного атома. Вводится понятие вращательного и колебательного спектра атомной системы. Обсуждается метод построения штурмовской системы базисных функций электронной системы атома и возможности метода Дж. Авери (J. Avery) решения многоэлектронного уравнения Шрёдингера по расчету и анализу связанных состояний атома. Симметрия волновой функции атома относительно перестановок электронных переменных связывается с особенностями поведения кулоновской системы частиц как в нерелятивистской, так и в релятивистской моделях движения электронов.

**ПРОГНОЗ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ РАСТВОРИМОСТИ
НИТРОАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ПОМОЩЬЮ
QSPR – МЕТОДОЛОГИИ**

**Огниченко Л.Н.¹, Полищук П.Г.¹, Артеменко А.Г.¹, Клименко К.А.²,
Кузьмин В.Е.¹, Горб Л.Г.³**

¹*Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, Украина, Одесса, 65080, Люстдорфская дорога 86, e-mail: ogni@ukr.net*

²*Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, Украина, Одесса, ул. Дворянская 2*

³*Лаборатория вычислительной структурной биологии, отдел молекулярной биофизики, институт молекулярной биологии и генетики НАН Украины, Украина, Киев, 03143, ул. Заболотного 150, e-mail: lgorb@icnanotox.org*

Растворимость органических веществ в воде является важным свойством, играющим огромную роль в их поведении во многих процессах при изучении самых разнообразных явлений. Среди них процессы абсорбции и транспорта лекарственных средств в живых организмах, коррозия металлов, вымывание загрязняющих примесей и их воздействие на земную экосистему, отложение минералов и т.д.

Поскольку растворимость жидких и твёрдых веществ зависит от температуры, в данной работе сделана попытка спрогнозировать такую зависимость с помощью QSPR методологии. Данные по растворимости в воде при различных температурах для исследуемых нитроароматических соединений были взяты из книги Handbook of aqueous solubility data (S. Yalkowsky, Y. He, 2003). Расчет структурных дескрипторов исследуемых молекул проводился в рамках 2D-QSPR подхода на основе симплексного представления молекулярной структуры. Вершины в симплексах были дифференцированы по типам атомов, липофильности, частичному заряду на атоме, рефракции и способности образовывать водородные связи.

Для построения QSPR моделей были использованы методы PLS и Random Forest. Получены адекватные модели, характеризующиеся высокими статистическими характеристиками и описывающие влияние структуры исследуемых молекул на растворимость при различных значениях температуры. Кроме того, построена модель, которая прямо включает температуру как параметр.

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ В РЯДАХ
КВАЗИЛИНЕЙНЫХ ПОЛИЕНОВ И МОДЕЛИ ГРАНИЧНЫХ УРОВНЕЙ**
Е.Х. Озиева^а, П.В. Мельников^а, Е.В. Васильев^а, Е.А. Поленов^а, Б.И. Шапиро^а,

Л.М. Ягупольский^б

^аМосковская государственная академия тонкой химической технологии
им. М.В. Ломоносова, г. Москва

^бИнститут органической химии НАН Украины, г. Киев

В апротонных растворителях (ДМФА, АЦ) было изучено электрохимическое восстановление симметричных диарилперфторполиенов (А) и полиметинцианинов (Б). Структуры в обеих сериях квазилинейные:



Потенциалы начала первых волн, отвечающие начальным скоростям электронного переноса, содержат основную информацию. С удлинением цепи их смещение положительное, и интервалы между гомологами уменьшаются. Модифицированная модель одномерного потенциального ящика учитывает дополнительное удлинение системы сопряжения на заместители и избыток электронных пар, количественно передавая прогрессии сдвигов.

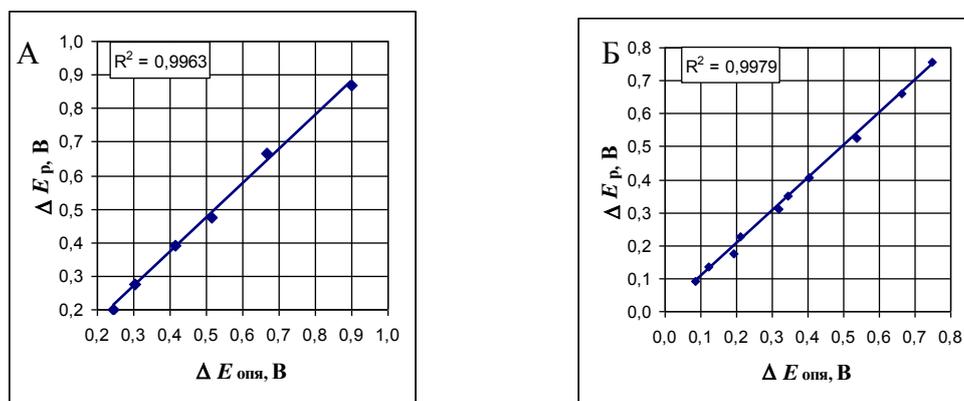


Рис. 1. Корреляции сдвигов потенциалов восстановления в рядах (А) и (Б) со сдвигами уровней НВМО в модели одномерного потенциального ящика.

Прогрессии коррелируют с рассчитанными уровнями граничных МО в методах PM3 и RHF (6-31 G, *ab initio*). У серии Б коррелируют лишь данные RHF (6-31 G, *ab initio*). Квазиодномерные свойства обеспечены стереорегулярностью цепей, но стереохимия рядов А и Б различна. Структуры Б плоские, но в А, чередуясь, фрагменты (-CF=CF-) образуют две плоскости под двугранным углом $\sim 30^\circ$.

**К ОБОСНОВАНИЮ СРАВНИТЕЛЬНОЙ БИОЛОГИЧЕСКОЙ
АКТИВНОСТИ ДВУХ СОЕДИНЕНИЙ С ГРУППОЙ PO(OH)₂:
КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ NBO- И AIM-АНАЛИЗ**

А. Н. Панкратов¹, В. О. Серяпин¹, О. М. Цивилева²

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

²*Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН, Саратов*

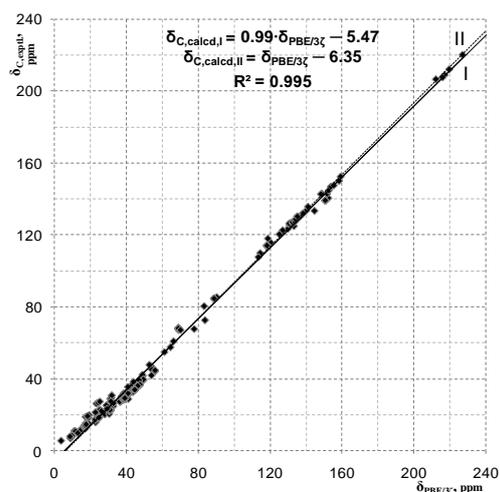
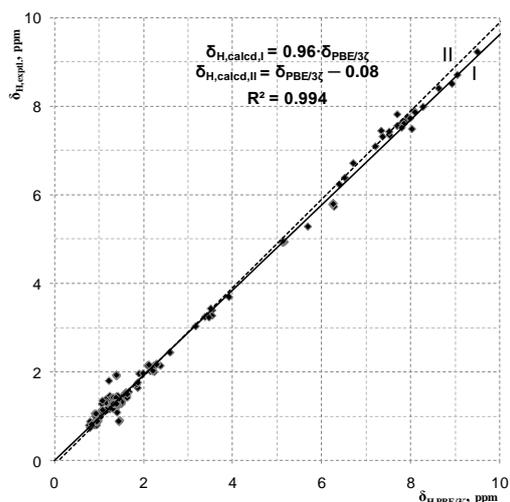
Глифосат (глицилфосфовая кислота) - активная основа известного препарата гербицидного действия, ингибирующая 5-енолпирувиллицимат-3-фосфат синтазу (EPSPS). EPSPS - ключевой фермент такого биосинтетического пути, который необходим для продукции ароматических аминокислот. Для реализации цели сопротивления токсическому действию глифосата некоторые бактерии и растения добиваются расщепления одной из двух связей C-N в молекуле глифосата с образованием производного метилфосфоновой кислоты. Биологической активности глифосата, помимо токсичности (по сравнению с метилфосфоновой кислотой), способствуют и другие факторы, среди которых предположительно велико значение прочности связи углерод-фосфор в молекулах двух упомянутых соединений. Для обоснования сравнительной прочности связи C-P в метилфосфоновой кислоте и глифосате методом теории функционала плотности DFT на уровне теории B3LYP/6-311G++(3df,3pd) проведено сравнительное квантовохимическое исследование электронного строения молекул CH₃PO(OH)₂ (**I**) и HOOCCH₂NHCH₂PO(OH)₂ (**II**). Осуществлена оценка QSAR-свойств по атомно-связево-аддитивным схемам. Анализ натурального порядка связей и связевых орбиталей, топологических свойств электронной плотности, дипольного момента дал возможность прогнозировать бóльшую склонность глифосата **II** подвергаться ферментативной деструкции с разрывом связи C-P по сравнению с метилфосфоновой кислотой **I**. Возможно, сравнительная реакционная способность двух фосфоросоединений в ферментативной реакции отчасти связана с большей гидрофильностью вещества **II**, способствующей встраиванию молекулы в активный центр фермента, а также более высокой поляризуемостью молекулы **II**, позволяющей ей образовывать с реагентом или активным центром фермента ван-дер-ваальсов комплекс, предшествующий химическому превращению.

ЭМПИРИЧЕСКИЕ ПОПРАВКИ ДЛЯ РАСЧЁТА ХИМИЧЕСКИХ СДВИГОВ ЯМР ^1H , ^{13}C ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ GIAO В ПРИБЛИЖЕНИИ PBE/3 ζ

Е. Ю. Панкратьев, А. Р. Тулябаев, Л. М. Халилов

Учреждение Российской академии наук Институт нефтехимии и катализа РАН

Проведён линейный регрессионный анализ зависимости рассчитанных методом GIAO в приближении PBE/3 ζ и экспериментальных значений химических сдвигов ЯМР ^1H , ^{13}C модельных органических соединений различных классов. Предложены эмпирические уравнения $\delta_{\text{H,calc}} = \delta_{\text{PBE/3}\zeta} - 0.08$ ppm и $\delta_{\text{C,calc}} = \delta_{\text{PBE/3}\zeta} - 6.35$ ppm для теоретического описания экспериментальных величин химических сдвигов ЯМР ^1H , ^{13}C органических соединений. Доверительные интервалы значений химических сдвигов ЯМР при доверительной вероятности 95% составляют $\delta_{\text{H,calc}} \pm 0.35$ ppm для ^1H и $\delta_{\text{C,calc}} \pm 6.05$ ppm для ^{13}C .



В тестовый набор соединений включили органические соединения различных групп: *n*-алканы, *изо*-алканы, терминальные *n*-алкены, терминальные *n*-алкины, ароматические углеводороды, незамещённые фуллерены, простые эфиры, кетоны, пятичленные гетероциклические соединения. Таким образом, набор пробных соединений охватывает наиболее часто встречающиеся в органической химии типы углеродных атомов (первичные, вторичные, третичные и четвертичные; при двойной и тройной связи; в ароматических кольцах; при гетероатоме N, O, S). Суммарный набор литературных экспериментальных значений химических сдвигов для ЯМР ^1H составляет 263, а для ^{13}C – 308.

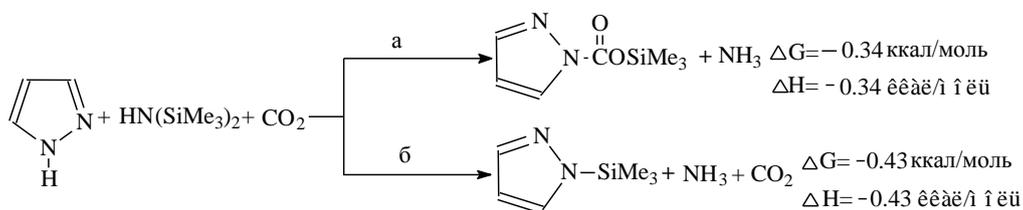
КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ О-СИЛИЛУРЕТАНА, СОДЕРЖАЩЕГО ПИРАЗОЛЬНЫЙ ФРАГМЕНТ

В.М. Панфилова, Л.О. Белова, А.Д. Кирилин, С. П. Князев

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

Среди азотсодержащих кремнийорганических соединений особое место занимают О-силилуретаны, которые находят применение в различных областях науки и техники. Однако, до настоящего времени не удалось получить О-силилуретаны, содержащие диазольные фрагменты. Целью данной работы является изучение возможности получения О-силилуретанов, содержащих диазольные фрагменты, методами компьютерной химии в приближении B3LYP/6-31G(d p).

Изучено получение О-силилуретана реакцией N-силоксикарбонилирования. Данное взаимодействие может протекать по двум направлениям: (а) – образование О-силилуретана путем взаимодействия пиразола, гексаметилдисилазан и диоксида углерода; б) образование продукта силилирования, путем взаимодействия пиразола, гесаметилдисилазана и диоксида углерода. Экспериментально установлено, что преимущественно реакция идет по направлению (б).



Процесс N-силоксикарбонилирования имидазола

Для объяснения преимущественного протекания реакции (б) было проведено расчет и анализ термодинамических факторов реакций (а) и (б). Установлено, что термодинамические параметры реакций (а) и (б) близки с небольшим преимуществом реакции (б). По-видимому, объяснение образования преимущественно продукта силилирования требует учета кинетического фактора, путем моделирования переходных состояний реакций (а) и (б).

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ
СПЕКТРАЛЬНЫХ КРИВЫХ ПРИ СОПОСТАВЛЕНИИ
ВЫЧИСЛЕННЫХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ
ИК СПЕКТРОВ С РАЗРЕШЕННОЙ СТРУКТУРОЙ.**

Д.И. Потешный, И.В. Михайлов

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

Возможность использования ИК спектров для идентификации индивидуальных веществ и компонент их смесей и количественного определения их концентраций без использования образцов стандартного состава предполагает наличие методов сопоставления вычисленных и экспериментальных кривых распределения коэффициентов поглощения, пропускания или оптической плотности. Уже указывалось [1], что такие методы могут базироваться на сравнении спектральных кривых в заданных частотных диапазонах, охватывающих сразу несколько полос. Мерой математического сходства спектров может служить коэффициент корреляции, но при этом необходимы специальные способы "сглаживания" кривых.

В данной работе исследовались особенности двух методов обработки спектральных кривых – интервального уширения с помощью одной аппаратной функции (гауссовой функции с относительно большой полушириной) и интегрального сглаживания всей кривой с применением заданной аппаратной функции к спектральным "высотам", которые берутся с малым шагом по частоте (1 см^{-1}), и последующим суммированием результатов её (функции) действия.

Применение указанных методик к теоретическим (DFT/B3LYP/6-311G**) и экспериментальным (с известными характеристиками получения: длинами оптических путей и концентрациями) спектрам 20 органических молекул позволило определить оптимальные параметры процедур "сглаживания", приводящие к значительному (иногда на порядок) возрастанию коэффициента корреляции, но сохраняющие при этом достаточную различимость спектров разных молекул. Исследованные методы обработки спектральных кривых могут стать составной частью проводимых в автоматическом режиме вещественного анализа соединений и количественного определения состава смесей по их ИК спектрам.

1. Грибов Л.А., Баранов В.И., Эляшберг М.Е. Безэталонный молекулярный спектральный анализ. Теоретические основы. М.: Изд. Эдиториал УРСС, 2002. 320 с.

МОДЕЛИ КВАНТОВОГО ШУМА И СПОСОБЫ ИХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ПРОВЕРКИ

Птицын Г.А.

ИХФ РАН

Измерение числа квантов (скажем, фотонов) в физических процессах обычно дает случайные результаты. Причина этого - квантовый шум. Этот вид шума следует рассматривать как эндогенный и универсальный, т.е. присущий и измерительным приборам, и самой измеряемой физической системе. Особенность этого шума в том, что он способен разрушать квантовые суперпозиции состояний. Это значит, что он является нелинейным процессом в гильбертовом пространстве состояний квантовой системы и, следовательно, не может быть описан в рамках уравнения Шредингера и в рамках существующей квантовой теории.

Последовательная теория квантового шума до сих пор не создана. Это связано с тем, что не ясна его природа. Не известно ни "что шумит", ни "как шумит". В существующей квантовой теории разработаны лишь приемы обхода этой проблемы основанные на том, что величина квантового шума в измеряемой микросистеме обычно мала, и он явно проявляется только при ее взаимодействии с регистрирующим прибором. А в приборе, в свою очередь, вероятности различных исходов можно рассчитать исходя из невозмущенного состояния микросистемы до измерения без явного рассмотрения самого флуктуационного процесса измерения.

Однако из-за нелинейности квантового шума такой подход не всегда достаточен. В частности, из разрабатываемых нами моделей квантового шума следует, что при изучении маловероятных процессов и при описании динамики пучков частиц малой интенсивности может быть необходим учет квантовых флуктуаций в самой физической системе до ее измерения. Относительная роль квантового шума при малых вероятностях и интенсивностях возрастает, и он может заметно влиять на результаты интерференционных экспериментов.

Так, если свести вместе разведенные в пространстве когерентные пучки частиц и зарегистрировать их интерференцию, как это делается в интерферометрах, то квантовый шум будет вносить вклад в размывание интерференционной картины. Вклад эндогенного квантового шума в разрушение интерференции может быть выделен по его неустранимости и специфической зависимости от интенсивности пучков и времени их раздельного существования. Постановка подобных экспериментов позволила бы оценить параметры разрабатываемых нами моделей универсального квантового шума.

Изучение квантового шума и разработка его теории представляют интерес как для конкретных приложений (интерферометрия, квантовые вычисления, астрофизика), так и для развития теории измерений, квантовой теории, квантового обоснования термодинамики.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ КОНФОРМАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ
цАМФ-СВЯЗЫВАЮЩИХ ДОМЕНОВ ПРОТЕИНА КИНАЗЫ A Iα (ПКА Iα)**

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

¹*ИЭФБ РАН, С.Петербург, ²ИФ РАН, С.Петербург*

ПКА Iα - важный клеточный фермент, участвующий во множестве сигнальных путей, регулируемых циклическим 3',5'-аденозинмонофосфатом (цАМФ). В неактивном состоянии каталитическая (С) субъединица ПКА Iα образует комплекс со своей регуляторной (R) субъединицей, несущей два цАМФ-связывающих домена (А и В). Оба названных домена изменяют свою конформацию при связывании цАМФ, вследствие чего R субъединица теряет сродство к С субъединице, и ПКА Iα приобретает каталитическую активность. Знание того, каким образом связывание цАМФ приводит к масштабным конформационным изменениям доменов, важно как для решения биологических задач, так и для понимания общих принципов функционирования белков. Однако механизм данного процесса до сих пор не исследован.

Моделирование конформационных переходов доменов проводилось с помощью программы NAMD2.7 методами равновесной и неравновесной молекулярной динамики, при этом внешние силы накладывались заданием ограничений на положения исследуемых групп атомов, в том числе в рамках метода TMD (Targeted Molecular Dynamic). Время моделирования полного конформационного перехода для каждого из доменов варьировало от 6 до 40 нс.

Показано, что, несмотря на высокую степень гомологичности, А и В домены имеют схожий, но не идентичный механизм активации. Выделены аминокислотные остатки, играющие ключевую роль в изменении конформаций А и В доменов, и объяснены их функции, причем определяющая функция ряда аминокислотных остатков (для В домена - F374, G358, P359, S360, I363, L364, I253, L328, N367, I368; для А домена – I204, L135, I232, L233) впервые отмечена в настоящем исследовании. В результате предложены детальные поэтапные механизмы, объясняющие функционирование цАМФ-связывающих доменов ПКА Iα.

Работа поддержана грантом РФФИ 09-04-01208, ФЦНП НК-541 (3) и грантом правительства Санкт-Петербурга для студентов и аспирантов 2010 г.

ДИНАМИКА ТУННЕЛИРОВАНИЯ ВОЛНОВОГО ПАКЕТА В МНОГОЯМНОМ ПЕРИОДИЧЕСКОМ ПОТЕНЦИАЛЕ

О. Г. Романов, М. Б. Шундалов

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь, shundalov@bsu.by

Туннелирование через потенциальные барьеры, разделяющие минимумы потенциальной энергии — широко распространенное в молекулярных системах квантово-механическое явление, оказывающее значительное влияние на структуру молекулярных спектров. Туннелирование в периодическом потенциале, типичным проявлением которого является внутреннее вращение в нежестких молекулах, имеет специфическую особенность, связанную с отождествлением граничных точек потенциальной функции. В соответствии с принципами квантовой механики частица, первоначально локализованная в одном из минимумов периодического потенциала, туннелирует в двух направлениях, соответствующих двум возможным направлениям вращения молекулярного фрагмента.

В данной работе исследуется динамика волнового пакета, туннелирующего в n -кратном ($n \geq 2$) симметричном периодическом потенциале, который моделирует функцию потенциальной энергии внутреннего вращения нежесткой молекулы. Показано, что кратность потенциала обуславливает характер процесса туннелирования. В двукратном ($n = 2$) потенциале волновой пакет, первоначально локализованный в одном из минимумов потенциальной функции, полностью переходит в соседний минимум. В случае трёхкратного ($n = 3$) потенциала волновой пакет, первоначально локализованный в центральном минимуме, симметрично туннелирует в боковые минимумы и возвращается обратно так, что вероятность его обнаружения в центральном минимуме всегда остаётся отличной от нуля. В случае четырёхкратного ($n = 4$) потенциала временная зависимость функции плотности вероятности имеет вид бегущей волны, а форма этого распределения определяется величинами «приведенного» периода (суммарного расщепления состояния) и периода, соответствующего разностной частоте. Для потенциалов большей кратности динамика туннелирования имеет менее систематический характер, что обусловлено наличием большого количества основных, суммарных и разностных частот.

**ПОПЫТКА МОДЕЛИРОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ
ИНТУИТИВНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ЧЕЛОВЕКА С ПОМОЩЬЮ ТЕОРИИ
ЦЕПНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ Н.Н. СЕМЕНОВА**

Н.А. Рубцова, Г.Г. Комиссаров

Институт Химической физики им. Н.Н.Семёнова РАН

Предлагается использовать подход, развитый в теории кинетики цепных химических реакций Н.Н.Семенова, для моделирования процессов, присущих мышлению человека и, в частности, наблюдаемых в ходе решения задач на инсайт.

Отметим аналогии динамики когнитивных процессов при решении интуитивных задач и кинетики разветвленных цепных реакций: наличие периода индукции, резкие скачки скорости процесса, взрывообразное ускорение его малыми добавками, возможность автономного продолжения процесса.

Используя понятие фрейма М.Минского в качестве минимальной порции информации, и рассмотрев движение фреймов как химическую цепную реакцию в ограниченном поле внимания человека, мы попытались описать процесс поглощения фреймов низкого уровня с рождением фреймов следующего уровня в терминах цепных реакций: «первично созданный активный центр Y , входя в реакцию, может создать новый центр Y , обладающий теми же свойствами» (Н.Н.Семенов). Представляется интересным описать такое движение фреймов при помощи математического аппарата, развитого в теории цепных реакций.

Мы нашли, что литературные данные об улучшении решения задач на инсайт при увеличении объема внимания согласуются с выводом о возможности начала процесса умножения фреймов по типу реакции цепного воспламенения.

Таким образом, нам представляется возможным применить теорию цепных химических реакций для моделирования когнитивных процессов.

**КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ
ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ:**

**МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЗМА, РАСЧЕТЫ СТРУКТУРЫ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ КЛАСТЕРОВ И ПАРАМЕТРОВ ЯМР**

Л. И. Савостина¹, Р. М. Аминова²

1. Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского

2. Казанский (Приволжский) федеральный университет

Современные возможности компьютерного моделирования позволяют теоретическими методами находить структуры интермедиатов и переходных состояний химических реакций с участием сложных фосфорсодержащих соединений. В тех случаях, когда молекулы растворителя участвуют в качестве реагентов в химической реакции с молекулами растворенного вещества, актуальным становится также изучение межмолекулярных взаимодействий и их влияния на спектры ЯМР растворенного вещества. Такая ситуация имеет место в реакции взаимодействия молекулы $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}$ с двумя молекулами хлораля, которые присутствуют в растворе в качестве растворителя. Результаты проведенного нами компьютерного моделирования с использованием методов функционала плотности DFT показали, что механизм реакции тримолекулярного взаимодействия одной молекулы $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}$ с двумя молекулами хлораля – концертный, который приводит к образованию устойчивых циклических пятичленных фосфоранов со связью P-C (I). Экспериментально ранее была установлена высокая степень стереоселективности таких пятичленных фосфоранов [Коновалова И.В., Бурнаева Л.А., Миронов В.Ф. и др. // Изв. АН СССР, Сер. Хим. 1990. №12. С. 2876]. Однако расчеты структуры *цис*- и *транс*-изомеров продукта реакции показали, что энергии изомеров лишь незначительно отличаются друг от друга. Нами были проведены расчеты структуры молекулярных кластеров продукта (I) с дополнительными молекулами растворителя (хлораля). Анализ результатов вычислений разности химических сдвигов протонов в группах РСН и РОСН в различных изомерах и сравнение с экспериментальными данными ЯМР позволили установить наиболее предпочтительные конфигурации изучаемых фосфоранов.

Работа поддержана грантом НШ-6267.2010.2.

**РАСЧЕТ МЕТОДАМИ MP2 И MP4 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И
АКТИВАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ ДЛЯ РЕАКЦИИ РАСПАДА
ЗАКИСИ АЗОТА В ЦЕОЛИТЕ Al-ZSM-5**

В. Н. Солкан

*Учреждение Российской академии наук Институт органической химии им. Н. Д.
Зелинского РАН, Москва*

В последнее время проф. Алексом Беллом [1,2] широко исследуется как теоретически, так и экспериментально реакция разложения закиси азота на цеолитах Co/ZSM-5 и Fe/ZSM-5. В настоящей работе представлены термодинамические и активационные параметры для реакции распада закиси азота в цеолите Al/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 Al(+), AlO(+), AlO₂(+). Рассчитанные энергии активации распада закиси азота при температуре 298 К на кластерах 3T-Al, 3T-AlO, 3T-AlO₂ равны 13.90, 26.87 и 38.25 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 13.63, 14.53 и 31.57 ккал/моль, соответственно. Установлено, что последовательное разложение трех молекул закиси азота с выделением трех молекул азота и образованием циклического озонида AlO₃(+) протекает экзотермично вследствие его стабилизации кластером 3T [3]. Отмечено, что метод MP2/6-31+G(d) существенно повышает активационные барьеры рассмотренных реакций по сравнению с расчетами методом функционала плотности DFT/B3LYP/6-31+G(d) (9.86, 15.07 и 18.24 ккал/моль, соответственно). Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 05-03-33103).

1. Ryder, J. A.; Chakraborty, A. K.; Bell, A. T. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, pp. 7059-7064.
2. Heyden, A.; Bell, A.T.; Keil, J. F. *J. Catal.* **2005**, *233*, p. 26.
3. Solkan V. N., Zhidomirov G. M. *Int. J. Quant. Chem.* **2010** (in press).

ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА В ТРИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЕ

В. Н. Солкан

Учреждение Российской академии наук Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва

Ранее было показано [1], что трифторуксусная кислота (ТФА) не только растворяет молекулярный кислород, но и активирует его при 20-25 °С и атмосферном давлении. Его высокая реакционная способность была обнаружена при взаимодействии с SO₂, CO₂, CO, NO, NO₂. Проведенное нами [2] теоретическое рассмотрение позволяет сделать вывод, что активными интермедиатами реакции окисления различных субстратов молекулярным кислородом в среде ТФА могут быть гидропероксильные радикалы, либо радикальные пары CF₃COO• + OOH•. Однако, радикал CF₃COO• может взаимодействовать с H₂O₂ по схеме: H₂O₂ + CF₃COO• = CF₃COO⁻ + H₂O₂⁺•, и после депротонирования катион-радикала: H₂O₂⁺• + CF₃COOH = CF₃COOH₂⁺ + HO₂• в системе возможно образование радикалов HO₂•, рекомбинация которых приводит к соединению HOOOH. Нами были проведены неэмпирические расчеты методом MP2 термодинамических параметров указанной последовательности элементарных реакции с учетом влияния сольватации методом РСМ и установлено, что данные элементарные реакции экзотермичны или слабо эндотермичны. Показано, что HOOOH легко распадается с образованием синглетного кислорода и H₂O₂. Таким образом, именно CF₃COO• возвращает ТФА кислотную функцию, а образование синглетного кислорода обуславливает окислительную активность. Найдено, что при катионной полимеризации диоксида углерода с участием интермедиата HOO(+) возможно существенно снизить эндотермичность реакции полимеризации по сравнению с радикальной полимеризацией. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 08-03-00388-а).

1. Вишнецкая М.В., Якимова И.Ю., Сидоренкова И.А. *Журн. Физ. Химии*. **2006**. – № 2. – С.236-238.
2. Солкан В. Н., Жидомиров Г. М., Мельников М. Я., *Химическая Физика*. **2010**. Т. 29. N 10. С. 14-17.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ППЭ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ ДИОКСОНИЯ В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

В. Н. Солкан

Учреждение Российской академии наук Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва

Ранее [1], было сделано предположение об образовании иона оксодиазония при синтезе аннелированных 1,2,3,4-тетразин-1,3-диоксидов. Недавно [2] обнаружено, что при действии серно-азотной нитрующей смеси на О-метиловое производное 3-нитроамино-4-фенилфуразана (I) образуется [1,2,5]оксадиазоло[3,4-с]циннолин-5-N-оксид (II) и высказано предположение об участии в этой реакции в качестве интермедиата соответствующего иона оксодиазония, который вступает во внутримолекулярную реакцию электрофильного ароматического замещения с фенильной группой. В настоящей работе методом функционала плотности исследована поверхность потенциальной энергии (ППЭ) объединенной молекулярной системы ((I) + H₂SO₄) для установления возможности существования иона оксодиазония. В результате локализации на данной ППЭ ряда стационарных точек (включая ион оксодиазония), были вычислены термодинамические параметры последовательности каскадных элементарных реакций, приводящих к образованию продукта (II). Сделан вывод, что при действии серно-азотной нитрующей смеси на О-метиловое производное 3-нитроамино-4-фенилфуразана (I) возможно образование иона оксодиазония в качестве интермедиата с последующим образованием [1,2,5]оксадиазоло[3,4-с]циннолин-5-N-оксида (II) по механизму S_EAr.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 10-03-00752-а). Автор выражает признательность дхн А. М. Чуракову за плодотворное обсуждение работы.

1. А. М. Churakov, V. A. Tartakovsky. *Chem. Rev.* **2004**. V. 104. P. 2601.
2. М. С. Кленов, М. О. Ратников, А. М. Чураков, Ю. А. Стреленко, В. А. Тартаковский. *Изв. АН Сер. Хим.* **2011** (в печати).

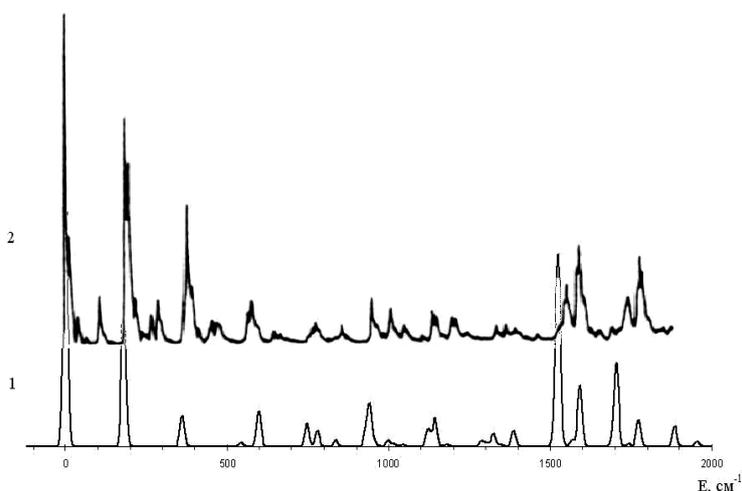
**МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗОТОПИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В
ЭЛЕКТРОННО- КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ СТИЛЬБЕНА
С ПОМОЩЬЮ ПАРАМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА
ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ**

А.Н. Соловьев, В.И. Баранов

Смоленская сельскохозяйственная академия

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

В рамках второго приближения параметрического метода теории электронно-колебательных спектров вычислено распределение интенсивности в вибронных спектрах ряда дейтерозамещенных производных стильбена. Показано, что для вычисления применима система параметров, которая была получена для незамещенных полиенов и аценов. В результате расчета получены теоретические



Спектр флуоресценции стильбена-d12.

1 - расчет, 2 - эксперимент.

эксперименте.

спектры, вибронная структура которых согласуется с экспериментом с достаточной для сопоставления точностью. Замена масс водородных атомов на массы дейтерия в расчете приводит к таким же качественным и количественным изменениям в спектре, что и в

Модель дейтерированной молекулы отличается от недейтерированной только массами атомов на концах СН связей. Это приводит к изменению (в разной степени) частот и форм всех колебаний молекулы. Из частот, которые участвуют в формировании вибронной структуры спектра, изменения главным образом касаются тех колебаний, где главную роль играют «качания» СН (CD) связей в плоскости молекулы. В спектре недейтерированной молекулы они занимают диапазон 1100 – 1400 см⁻¹, а в спектре дейтерированной смещены на 100 – 300 см⁻¹ в сторону меньших частот.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ, ФАЗОВЫХ СОСТОЯНИЙ И СВОЙСТВ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИММЕТРИЙНО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ТЕОРИИ ЛАНДАУ

В. М. Таланов

*Южно-Российский государственный технический университет
(Новочеркасский политехнический институт)*

Проблема научно обоснованного прогноза новых материалов с определенным комплексом необходимых для практического использования физико-химических свойств и, прежде всего, аномальных, – одна из наиболее важных проблем химии.

В основе проводимых автором теоретических исследований лежат два взаимосвязанных положения.

1. Развиваемый подход опирается на мощные симметричные и термодинамические методы теории фазовых переходов второго рода Ландау. Основная особенность этой теории, предопределяющая ее исключительную важность для физической химии твердого тела и материаловедения, состоит в том, что с единых позиций удается рассмотреть взаимосвязь состава, структуры и свойств вещества.
2. Аномалии физико-химических свойств вещества проявляются вблизи критических элементов (критических точек, линий фазовых переходов второго рода и т.д.) фазовых диаграмм.

Программа исследований реализуется на примере структурного типа шпинели, для которого экспериментально открыто большое число соединений и твердых растворов, проявляющих перспективные для применений свойства, обусловленные изменениями структуры в результате непрерывных и квазинепрерывных фазовых переходов.

В докладе на примере хромитов, ванадитов, ирридитов, титанитов и титанатов переходных металлов со структурой шпинели представлены результаты моделирования атомной, зарядовой и орбитальной структуры кристаллов, фазовых равновесий и свойств.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ СОСТОЯНИЙ И СТРУКТУР НИЗКОСИММЕТРИЧНЫХ ФАЗ LiCoO_2

Таланов В.М.,* Широков В.Б.,* Торгашев В.И, Бергер Г.А., Бурцев В.А.

Южно-Российский государственный технический университет,

**Южный федеральный университет.*

Особый интерес в семействе кристаллов MCoO_2 обладающих необычными физическими свойствами (сверхпроводимость, фазовые переходы полупроводник-металл и др.), представляет LiCoO_2 , который используется в качестве катодного материала в химических источниках тока. В данной работе предпринята попытка построить диаграммы фазовых состояний и рассчитать структуры низкосимметричных фаз LiCoO_2 .

Структуры всех фаз LiCoO_2 можно рассмотреть как результат упорядочения атомов в прафазе со структурой поваренной соли: в позиции 4(а) беспорядочно распределены атомы лития и кобальта, а позиции 4(в) занимает кислород. Симметричный анализ экспериментального материала показывает, что возможными критическими неприводимыми представлениями (НП), индуцирующими все многообразие фаз, являются четырехмерные представления $k_9(\tau_1)$ - и $k_9(\tau_4)$ группы $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$. Эти представления связаны внешним автоморфизмом; они генерируют низкосимметричные фазы с попарно одинаковыми пространственными группами.

Термодинамический потенциал феноменологической теории, инвариантный относительно группы симметрии прафазы, заданной НП $k_9(\tau_1)$ и $k_9(\tau_4)$ пространственной группы $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, представим в виде ряда по четырем инвариантам

$$\Phi = a_1 J_1 + a_2 J_1^2 + b_1 J_2 + c_1 J_3 + a_3 J_1^3 + c_{12} J_1 J_2 + d_1 J_4, \quad (1)$$

$$\text{где } J_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2 + \eta_4^2, \quad J_2 = \eta_1^2 \eta_2^2 + \eta_1^2 \eta_3^2 + \eta_1^2 \eta_4^2 + \eta_2^2 \eta_3^2 + \eta_2^2 \eta_4^2 + \eta_3^2 \eta_4^2, \quad (2)$$
$$J_3 = \eta_1 \eta_2 \eta_3 \eta_4, \quad J_4 = \eta_1^2 \eta_2^2 \eta_3^2 + \eta_1^2 \eta_2^2 \eta_4^2 + \eta_1^2 \eta_3^2 \eta_4^2 + \eta_2^2 \eta_3^2 \eta_4^2$$

составляют целый рациональный базис инвариантов (неприводимые представления четырехмерны). В результате анализа потенциала (1) построены различные типы фазовых диаграмм, проведено моделирование структурных механизмов образования низкосимметричных фаз, рассчитаны структуры возможных модификаций LiCoO_2 .

СТРУКТУРА МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ, ПРИСУТСТВУЮЩИХ В РАСТВОРАХ HF-(CH₃)₂CO

Е. Г. Тараканова, Г. В. Юхневич

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

Важной задачей химии растворов является установление состава, молекулярного строения и механизма образования устойчивых гетероассоциатов (ГА), определяющих реакционную способность содержащих их двойных жидких систем (ДЖС) HF-Solv (Solv – органический растворитель). В ходе решения этой задачи путем объединенных общей логикой экспериментальных и расчетных исследований показано, что при растворении HF в органических растворителях может образовываться до четырех различных типов прочных ГА, в которых на одну молекулу Solv приходится от 1/2 до 12 молекул HF. Получены данные о молекулярной структуре ГА, доминирующих в ДЖС HF-CH₃CN, HF-(C₂H₅)₂O и HF-DMFA.

Цель настоящей работы – установление строения стабильных ГА, присутствующих в растворе HF-(CH₃)₂CO. Для этого экспериментальные значения частот колебаний ν_{HF} ассоциатов со стехиометрическими соотношениями молекул 1 : 1 и 4 : 1 (полученные из спектров растворов разных концентраций с использованием специально разработанных авторских методик) и взаимное расположение этих частот были сопоставлены с соответствующими характеристиками рассчитанных методом функционала плотности (B3LYP/6-31++G(d,p)) спектров комплексов состава 1 : 1, 2 : 2, 4 : 1 и 8 : 2. Проанализированы относительная устойчивость и особенности строения этих ГА, выявлены тенденции комплексообразования в системе HF-(CH₃)₂CO.

В результате установлено, что наиболее устойчивым ассоциатом в растворах HF в ацетоне является циклический гетеротетрамер (HF)₂·((CH₃)₂CO)₂, отличающийся от ГА состава 2 : 2 (с симметрией C_{2h}), обнаруженных в ДЖС HF-CH₃CN и HF-DMFA, тем, что пары его молекул расположены в двух параллельных плоскостях. Наряду с ним при взаимодействии молекул HF и (CH₃)₂CO, по видимому, образуется циклический ГА (HF)₄·(CH₃)₂CO.

СТРОЕНИЕ ДИСОЛЬВАТОВ ПРОТОНА, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМЕ HCl–H₂O–HCOOCH₃

Е. Г. Тараканова, Г. В. Юхневич

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

Одной из актуальных задач химии растворов является изучение роли комплексов с сильными водородными связями как ионизирующих или ингибирующих частиц и влияния данных комплексов на лимитирующие стадии химических процессов, происходящих в растворах кислот. Решение этой задачи – одно из условий перехода от используемого на практике эмпирического подбора параметров проведения таких процессов к целенаправленному управлению ими.

Цель начатых в настоящей работе исследований – получение сведений о строении и устойчивости дисольватов протона, способных выступать в качестве ионизирующих агентов в реакциях гидролиза сложных эфиров. На первом этапе методом функционала плотности (B3LYP/6-31++G(d,p)) были изучены 4 гомо- и 6 гетеросопряженных катионов с сильными водородными связями, которые могут образовываться при добавлении в водный раствор HCl метилформиата.

Получены их оптимальные структуры, данные о длине водородных мостиков и положении в них протона. Установлен ряд зависимостей, например, между геометрическими параметрами фрагментов ОНО (межатомными расстояниями, смещением протона из центра, прочностью водородных связей) и разностью сродства к протону образующих катион молекул. Показано, что прочность гомосопряженных (содержащих симметричные Н-мостики и, следовательно, обладающих наибольшей ионизирующей способностью) комплексов убывает в ряду H₂O...H⁺...H₂O, HCOOCH₃...H⁺...HCOOCH₃, CH₃OH...H⁺...CH₃OH, HCOOH...H⁺...HCOOH, а прочность гетеросопряженных комплексов (симбатная асимметрии мостика) – в ряду HCOOCH₃...H⁺...H₂O, CH₃OH...H⁺...H₂O, HCOOCH₃...H⁺...CH₃OH, HCOOH...H⁺...H₂O, HCOOCH₃...H⁺...HCOOH, CH₃OH...H⁺...HCOOH.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 11-03-00235).

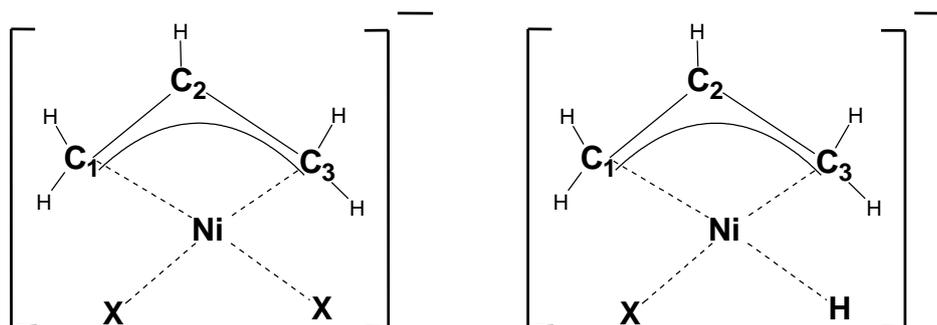
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМНОГО ВЛИЯНИЯ ЛИГАНДОВ В СТРУКТУРЕ η^3 -АЛЛИЛЬНЫХ ГАЛОГЕНОГИДРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ

О. Ю. Ткаченко, С. А. Рогов

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

η^3 -Аллильные комплексы никеля играют важную роль в управляемом каталитическом синтезе различных органических соединений. Для оценки реакционной способности этих комплексов необходимо знать как состав координационной сферы влияет на их структурные и зарядовые характеристики.

Методом функционала плотности (DFT) с вычислением обменно-корреляционной энергии в приближении PBE [1] в базисе с псевдопотенциалом SBK [2] при помощи программы "Priroda" [3] проведены расчеты двух серий анионных η^3 -аллильных комплексов никеля: дигалогенидных $[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiX}_2]^-$ и галогеногидридных $[\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiHX}]^-$, где X = F, Cl, Br, I.



Установлено, что:

В обеих сериях комплексов природа галогена X наиболее существенно влияет на расстояния металл-углерод Ni-C.

Степень ионности связи Ni-X линейно возрастает с увеличением электроотрицательности галогенид-иона.

Некоторые структурные и зарядовые характеристики линейно коррелируют с электроотрицательностью галогенид-иона.

С увеличением электроотрицательности галогенид-иона в ряду I-Br-Cl-F усиливается взаимное влияние галогенид- и гидрид-ионов, проявляющееся в возрастании разности длин связей Ni-C₁ и Ni-C₃.

1. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, V.77. P.3865.
2. Stevens W.J., Basch H., Krauss M. *J.Chem. Phys.*, **1984**, V.81 P.6026.
3. Laikov D.N. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, V.281. P.151.

ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ СТРУКТУРЫ И ЭНЕРГИИ ПРОДУКТОВ ПРИСОЕДИНЕНИЯ N_2 К $C_{60}H_n^{-m}$, $n=0, 2$ И $m=0, 2$

Н.Ю. Трифонов, А.Ф. Шестаков

Институт проблем химической физики

Для понимания природы каталитического восстановления N_2 в присутствии супрамолекулярного комплекса фуллерена C_{60} с γ -циклодекстрином при его электрохимическом восстановлении до дианиона, методом функционала плотности РВЕ был изучен первичный процесс активации молекулы азота и рассчитаны энергии и структуры изомеров $C_{60}H$, $C_{60}H_2$, $C_{60}N_2$, $C_{60}HN_2$ и $C_{60}H_2N_2$, имеющих заряд 0, -1 и -2.

Для молекулярного азота рассмотрено два типа присоединения по формально двойной C=C (6,6) и по формально одинарной C-C (5,6) связям фуллерена с образованием четырёх и трёхчленных циклов (см. рис.1) и введено ограничение на возможное расположение атомов водорода – только в пределах четырёх циклов, прилегающих к C_2N_2 фрагменту.

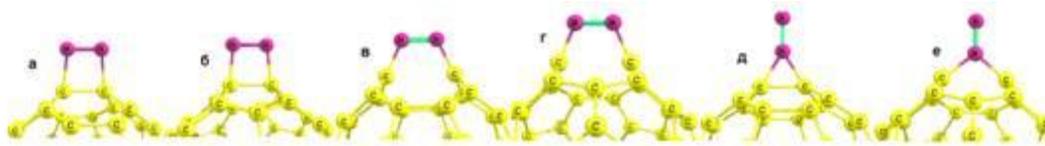


Рис. 1 [2+2] и [2+1] циклоприсоединение N_2 по 6,6 связи (а, в, д) и по 5,6 связи (в, г, е)

Оказалось, что взаимодействие молекулярного азота с фуллереном C_{60} мало меняется с изменением заряда, и его присоединение для структур от а до е требует больших энергетических затрат от 56,3, 57,3, 78,8, 76,0, 85,0, 83,6 ккал/моль до 62,1, 80,5, 79,1, 87,6, 86,3, 92,3 ккал/моль, соответственно. Протонирование отрицательных ионов фуллерена немного снижает энергетические затраты при присоединении N_2 до 38,7 ккал/моль в самом оптимальном случае.

Таким образом, ни отрицательные ионы C_{60}^{-m} , ни анионы протонированных форм $C_{60}H^{-m}$, $C_{60}H_2^{-m}$, которые могут образовываться в протонной среде в процессе электролиза, не обладают сродством к молекуле азота. Поэтому такие интермедиаты не могут рассматриваться в качестве первичных промежуточных соединений в процессе электрохимического восстановления N_2 в присутствии комплекса C_{60} с γ -циклодекстрином и вопрос о их природе остаётся открытым.

**СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЙ КАТАЛИЗ БЕНЗОАТАМИ
 ТЕТРААЛКИЛАММОНИЯ РАСПАДА ПЕРОКСИДА БЕНЗОИЛА.
 КИНЕТИКА И МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ**

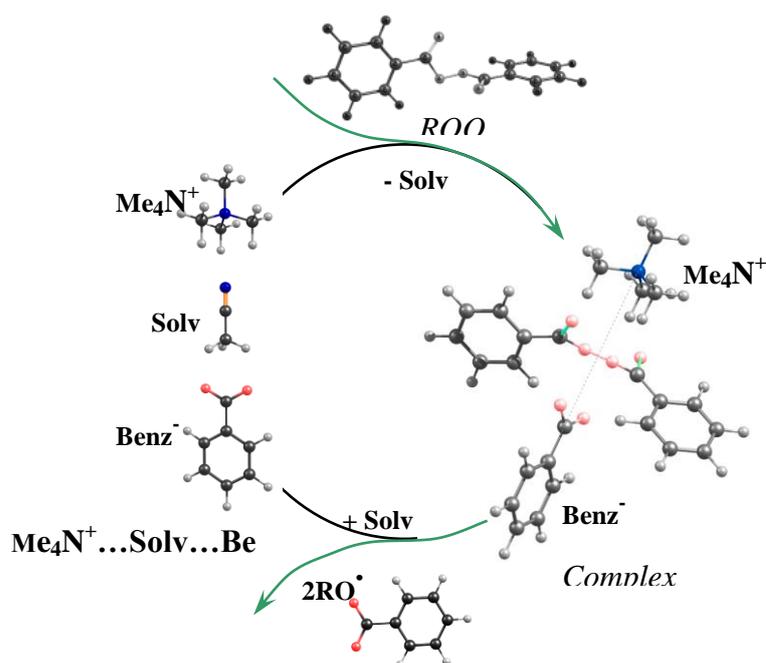
**Н.А. Туровский, Е.Н. Пастернак, Е.В. Ракша, Н.А. Голубицкая¹,
 И.А. Опейда², Т. Гайдамака, А. Букрей**

Донецкий национальный университет, г.Донецк, Украина

¹*Национальный медицинский университет им. А.А. Богомольца, г. Киев, Украина*

²*Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАНУ*

Бензоаты тетраалкиламмония (Alk_4NBenz) катализируют распад пероксида бензоила (ROOR): при 323 К и пятидесятикратном избытке ROOR в системе скорость активированного Me_4NBenz распада пероксида превышает скорость его термоллиза в 30 раз. Причина повышения реакционной способности ROOR в присутствии Alk_4NBenz – химическая активация пероксидной связи. Эксперимен-



тально показано влияние природы как аниона, так и катиона соли на кинетику протекания реакции. Рассматривается совместное действие катиона и аниона при образовании супрамолекулярного комплекса пероксида и солей четвертичного аммония. Оптимизация гео-

метрии и расчет энергетических характеристик пероксида, ионов и комплексов выполнены методом AM1 и на уровне B3LYP/6-31G(d,p). Реакционно-активный комплекс (Complex), который образуется при взаимодействии ROOR с сольватированной ионной парой ($\text{Me}_4\text{N}^+\dots\text{Solv}\dots\text{Benz}^-$) распадается с образованием двух ацилоксирадикалов.

**ПРИМЕНЕНИЕ «КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ АТОМОВ В МОЛЕКУЛЕ»
К УСТАНОВЛЕНИЮ КОЛИЧЕСТВЕННЫХ СООТНОШЕНИЙ
«СТРОЕНИЕ-СВОЙСТВО»**

В.В. Туровцев, Е.М. Чернова, Ю.Д. Орлов

Тверской государственный университет

Квантовая механика рассматривает молекулу как совокупность ядер, погруженных в электронную плотность. Классическая теория строения – как систему взаимодействующих атомов. «Квантовая теория атомов в молекуле» (QTAИМ) позволяет разделить электронную плотность «топологические» атомы. В QTAИМ «топологические» атомы и атомные группировки есть физические тела в реальном пространстве, обладающие зарядом, объемом и энергией. Это позволяет качественно и количественно изучать внутри и межмолекулярные явления и характеризовать их величинами свойств посредством анализа распределения электронной плотности.

Нами в рамках QTAИМ были изучены гомологические ряды алканов, *n*-нитроалканов, *n*-алкантиолов, простых спиртов, альдегидов и карбоновых кислот. Для каждого соединения были определены заряды, объемы, энергии атомных и функциональных групп. На основе анализа зарядов были изучены индуктивные эффекты, найдена дальность распространения и степень затухания возмущений вдоль углеводородной цепи.

Сравнение формально одинаковых групп в различных гомологических рядах позволило выделить положения «стандартных» групп внутри углеводородной цепи и найти их невозмущенные свойства. Эти группы, находящиеся в разных молекулах, в том числе в разных гомологических рядах, обладают одинаковыми парциальными электронными характеристиками (в пределах погрешности расчета), т.е. обладают определенной степенью переносимости. Их использование позволяет снизить ошибку и расширить область применения аддитивных методов.

Установление количественных корреляций «строение-свойство» в рамках QTAИМ дает возможность моделировать молекулу как совокупность «стандартных» и возмущенных групп с известными вкладами и находить полное свойство молекулы с наименьшей методической погрешностью. Таким образом, QTAИМ закладывает квантовомеханическую основу аддитивных подходов.

ИЗУЧЕНИЕ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ В ГОМОЛОГИЧЕСКИХ РЯДАХ *n*-НИТРОАЛКАНОВ И *n*-АЛКАНТИОЛОВ – *gosh*-ЭФФЕКТ, ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОЛЧКОВ И ПЕРЕНОСИМОСТЬ СВОЙСТВ

В.В. Туровцев., М.Ю. Орлов, Р.В. Туровцев, Ю.Д. Орлов

Тверской государственный университет

Изучение конформационного разнообразия соединений, в том числе поиск глобальных и локальных минимумов, происходит в рамках исследования внутреннего вращения. Полученные потенциальные функции $V(\varphi)$ и зависимости вращательной постоянной $F(\varphi)$ позволяют рассчитать свойства конформеров.

Нами было проведено исследование внутреннего вращения в гомологических рядах *n*-нитроалканов и *n*-алкантиолов. Были найдены 38 функций $V(\varphi)$ и $F(\varphi)$ для всех внутренних вращений в молекулах $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{NO}_2$ и $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{SH}$, $n \leq 7$. Для каждой $V(\varphi)$ и $F(\varphi)$ отдельно изучались все возможные минимумы и переходные состояния. Количество слагаемых разложения $V(\varphi)$ определялось малостью невязки - среднеквадратичной разностью между значениями расчетных точек и ординатами аппроксимирующих функций. Для начальных молекул была исследована зависимость значений барьеров и коэффициентов $V(\varphi)$ и $F(\varphi)$ от метода учета электронной корреляции.

Было показано, что в ряде молекул наблюдается «взаимодействие волчков» («взаимодействие движений»). Т.е. при вращении волчка вокруг одинарной связи относительно остова наблюдается согласованное движение внутри составляющих их атомных группировок вокруг иных одинарных связей. Данное вращение должно описываться многомерными потенциальными поверхностями. Было показано, что максимальная размерность функций V равна трем. Наряду с «взаимодействием волчков» в *n*-алкантиолах и в *n*-нитроалканах отмечен *gosh*-эффект – равенство энергий *gosh*⁺, *gosh*⁻ и *транс* конформеров. Таким образом, молекулы указанных рядов представляют собой смесь трех изомеров.

Было обнаружено, что $V(\varphi)$ обладают переносимостью. Т.е. величины барьеров и значения коэффициентов совпадают с таковыми для соответствующих группировок как в *n*-алкантиолах и *n*-нитроалканах, так и в *n*-алканах. Все указанные явления позволяют моделировать данную степень свободы в многоатомных молекулах и определять соответствующие свойства.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ КОМПЛЕКСА ТЕТРАХЛОРИДА УРАНА С ДИМЕТИЛФОРМАМИДОМ

Д. С. Умрейко¹, А. П. Зажогин², А. И. Комяк², М. Б. Шундалов²

¹ НИИ Прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко, Минск, Беларусь

² Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь, shundalov@bsu.by

В различных растворах органических и неорганических соединений ближайшее окружение, входящее в координационную сферу атома урана, формирует новые сложные системы (комплексы, кластеры), структура которых во многом определяется исходной валентностью атома урана. В качестве растворителей обычно используют соединения, обладающие значительными дипольными моментами и содержащие электронодонорные группы S=O, P=O, C=O и др.

В данной работе представлены результаты квантово-химического моделирования структуры и колебательных ИК и КР спектров комплекса UCl_4 с двумя нейтральными лигандами, в качестве которых выступали молекулы диметилформамида (ДМФА). При выполнении расчётов для атома урана использовалось приближение ECP LANL2DZ, для остальных атомов — полноэлектронный базис $srVDZ$. Во всех расчетах был также использован гибридный обменно-корреляционный функционал B3LYP. Первоначально были рассчитаны структура и колебательный ИК спектр изолированной молекулы UCl_4 , для которой получена близкая к тетраэдрической (D_{2d}) равновесная конфигурация, причём и длины связей UCl (2.543 Å) и частоты колебаний (332 и 50 cm^{-1}) находятся в согласии с экспериментальными данными. Для комплекса $UCl_4 \cdot 2DMFA$, формирующего в результате образования двух $U \dots O=C$ связей, найдена равновесная конфигурация, обладающая симметрией C_s . При этом локальная структура фрагмента $UCl_4 \dots O_2$ имеет симметрию C_{2v} и оказывается близкой к форме изолированной молекулы UCl_6 ; связи UCl и $C=O$ удлиняются на 0.050–0.088 и 0.025 Å соответственно, длины связей $U \dots O$ равны 2.414 Å. Изменения в структуре как фрагмента UCl_4 , так и лигандов находят отражения в колебательных ИК и КР спектрах комплекса: частоты валентных колебаний $C=O$ смещаются более чем на 40 cm^{-1} , UCl — расщепляются и смещаются на 30–40 cm^{-1} ; происходит изменение форм колебаний, в спектрах появляются новые полосы и линии.

СТРУКТУРА ИЗОМЕРОВ ВЫСШЕГО ФУЛЛЕРЕНА C₇₆: ПРИЧИНЫ ИХ СТАБИЛЬНОСТИ И НЕСТАБИЛЬНОСТИ

А. Р. Хаматгалимов, В. И. Коваленко

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

Характерной ситуацией на настоящий момент является то, что многие высшие фуллерены являются нестабильными и не могут быть получены. Причины нестабильности высших фуллеренов в виде "пустых" молекул и их стабилизации в виде эндоэдральных металлофуллеренов и производных пока не объяснены. Нами развивается новый подход анализа распределения связей в фуллеренах, при котором идентифицируется ряд субструктур, входящих в фуллереновую оболочку с характерными электронными особенностями.

Из двух возможных изомеров фуллерена C₇₆ выделен только один 1 (D₂), который был также получен в виде различных эндоэдральных металлофуллеренов и экзоэдральных трифторметильных производных. Ранее проведенные квантово-химические расчеты показали, что он является наиболее энергетически выгодным.

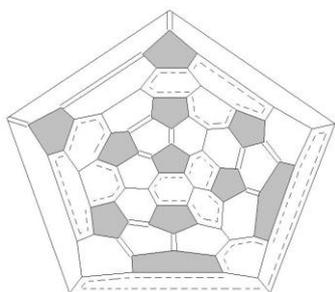


Рис.1. Диаграмма Шлегеля изомера 2 (T_d)

Для выяснения причины нестабильности второго изомера T_d был проведен анализ распределения связей с последующими квантово-химическими DFT расчетами (B3LYP), которые показали, что в структуре этого изомера содержатся четыре феналенил-радикальные субструктуры (рис. 1). Проведенные неограниченные по

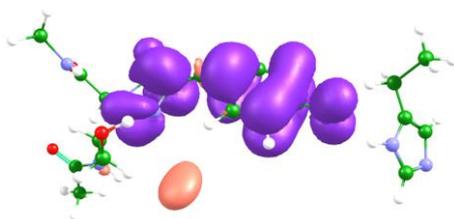
спину квантово-химические расчеты триплетной конфигурации этого изомера подтвердили открытый характер его электронной оболочки. Поскольку нестабильность фуллеренов, кроме наличия неспаренных электронов, может быть обусловлена также напряженностью молекулы, был проведен анализ геометрических параметров обоих изомеров, который показал, что нестабильность изомера 2 (T_d) определяется лишь его радикальной природой, а не связана с локальными напряжениями молекулы. Развиваемый подход анализа структур фуллеренов позволяет не только объяснить причины их стабильности/нестабильности, но и предлагать пути стабилизации.

ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫЕ СВОЙСТВА ЗЕЛЕНОГО ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО БЕЛКА

М. Г. Хренова, Б. Л. Григоренко, А. В. Немухин

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Зеленый флуоресцентный белок (GFP) является эффективным биомаркером в живых системах. Он применяется для решения биохимических и медицинских задач на молекулярном уровне. Было показано, что зеленый флуоресцентный белок также может проявлять фотоиндуцированные электронодонорные свойства [А.М. Bogdanov *et al.* Nature Chemical Biology, 2009, 5, 459]. При облучении раствора, содержащего GFP и окислитель, происходит восстановление молекул



Пример состояния с переносом заряда с молекулы хромофора на окисление

окислителя и изменение спектральных характеристик GFP. Теоретическое описание таких процессов требует новых подходов, поскольку невозможно использовать описание в терминах потенциалов ионизации белковых систем.

Для отрицательно заряженной хромофорной группы зеленого флуоресцентного белка (т.е. анионной формы) могут проявляться электронные состояния с переносом заряда с хромофора на белковую матрицу. Эти состояния аналогичны состояниям с переносом заряда на растворитель для водных растворов отрицательно заряженных ионов, и их реализация энергетически менее затратна, чем ионизация молекулы.

Мы исследовали модельные системы, состоящие из хромофора и ближайших аминокислотных остатков методами квантовой химии. Было показано, что состояния с переносом заряда реализуются в подобной системе, и энергия таких переходов гораздо меньше, чем энергия ионизации. При моделировании использовались методы конфигурационного взаимодействия первого порядка (CIS), первого и второго порядков (CISD), а также учитывались поправки, полученные по теории возмущений (SOS-CIS(D)).

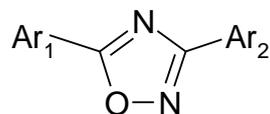
Работы по данной тематике поддержаны грантом Президента РФ МК-64815.2010.4. и грантом РФФИ 10-03-00085.

ОЦЕНКА АКТИВНОСТИ РЯДА ПРОИЗВОДНЫХ ОКСАДИАЗОЛОВ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ПРОТИВООПУХОЛЕВЫХ ПРЕПАРАТОВ.

И.Г. Цыганкова, С.М. Женодарова

Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН

В борьбе с онкологическими заболеваниями разработка более эффективных лекарственных препаратов по-прежнему актуальна, несмотря на многолетние усилия исследователей. Одним из направлений получения новых средств для лечения рака является поиск соединений, способных индуцировать апоптоз – процесс запрограммированной гибели клеток, нарушенный в опухоли. Механизмы индукции апоптоза сложны и ещё детально не изучены, и поэтому применение именно QSAR методов помогает в конструировании перспективных соединений. В настоящей работе корреляционное соотношение структура – свойство на основе фрагментных дескрипторов молекулярной структуры использовано для расчета апоптоз-индуцирующей активности 3,5 – диарил – 1,2,4 – оксадиазолов:



Получена коллекция близких по точности корреляционных моделей с разным числом переменных. Выбор фрагментов и методы отбора переменных в пространстве молекулярных дескрипторов существенно влияют на возможность построения прогноза на основе полученных моделей. Анализ роли тех или иных фрагментов в моделях коллекции позволил предложить новые соединения с высокой активностью в рамках того же химического класса, что может оказаться полезным для создания противоопухолевых препаратов.

**РЕЛЕЙНЫЙ ЭФФЕКТ И ИЗОЭЛЕКТРОННАЯ ИНВАРИАНТНОСТЬ
ФЕРМИ-КОНТАКТНОГО СВЯЗАННОГО Состояния НА ЯДРАХ ^{19}F И ^{35}Cl В ЗАРЯДОВЫХ
ТРИАДАХ ФТОР- И ХЛОРАЛКИЛИРОВАННЫХ
ПАРАДИЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНИЛЕНОВ**

И.С. Чаусов, К.В. Мжельская, П.В. Мельников,

Д.М. Смекалкин, Е.А. Поленов

Московская государственная академия тонкой химической технологии

им. М.В. Ломоносова

Контактную спиновую плотность $\rho(r=0)$ на ядрах ^1H , ^{19}F , ^{35}Cl в свободных радикалах считают линейным откликом на возмущение спиновой заселенностью тригонального радикального центра, обычно $\rho^\pi(\text{C}^{\text{sp}^2})$. Фактор пропорциональности $\mathcal{R}(\vartheta)$ есть строго обоснованная [1, 2] торсионная угловая функция (ТУФ) двугранного угла ϑ между заместителем и р-АО радикального центра:

$$\mathcal{R}_{\text{F, Cl}}(\vartheta) = B_0 + B_2 \cos^2 \vartheta + Q \sin 2\vartheta, \quad (1)$$

где B_0 , B_2 , Q – параметры. При локальной симметрии C_{3v} заместителя ТУФ упрощается ($Q = 0$) до уравнения Хеллера – МакКоннела.

Методами ROHF (6-31G), UHF (6-31G) и UB3LYP (6-31G) с полной оптимизацией геометрии проведен расчет радикалов фтор- и хлоралкилированных парадизамещенных фениленов, находящихся в различных зарядовых состояниях. В зарядовой триаде (>C-R_\bullet - $\text{>C-R}\bullet$ - $\text{>C-R}\bullet+$) $\mathcal{R}_{\text{AP}} > \mathcal{R}_{\text{HP}} > \mathcal{R}_{\text{KP}}$, и эта неравенство названо релейным зарядовым эффектом (РЗЭ). Оно возникает потому, что в AP с НСМО создает избыточную спиновую плотность на ядрах ^{19}F и ^{35}Cl , и по сравнению с HP, играет роль «кляксы», а в KP Ферми-дырка в ВЗМО электронную плотность стягивает, понижая контактную плотность на ядрах, подобно «губке». При замещениях $\text{F} \leftrightarrow \text{OR}$ ($\text{R} = \text{H, CH}_3, \text{CF}_3$) и $\text{Cl} \leftrightarrow \text{SR}$ ($\text{R} = \text{H, CH}_3, \text{CCl}_3$) зависимость $\mathcal{R}_{\text{F, Cl}}(\vartheta)$ обнаруживает изоэлектронную аналогию вплоть до инвариантности. Подтверждены зависимости \mathcal{R} от ϑ в рядах радикалов.

1. Е.А. Поленов, Н.М. Клименко, В.С. Дуняшев, К.В. Боженко, Ж.Е. Грабовская. // Журн. физич. хим. - 1986. - Т.60, №8. - С. 1909-1913.
2. Е.А. Поленов, К.В. Боженко, Л.А. Шундрин, Д.М. Смекалкин. // Изв.РАН.Сер.физ. - 2004. - Т. 68, №7. - С. 1066-1069.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ГРАФЕНОВЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК НА ЛЕНТАХ ГРАФАНА

Л. А. Чернозатонский, Д.Г. Квашнин

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

В данной работе проведено моделирование структуры и электронных свойств графеновых нанобластей на листе графана различной формы: гексагон, треугольник, ромб, квадрат. Рассмотрены нанобласти, как отдельно стоящие, так и соединенные посредством графеновых дорожек. Оптимизация структур проводилась с помощью метода классической молекулярной динамики. Для описания электронных свойств был выбран метод сильной связи.

Для каждой формы нанобласти были рассчитаны электронные спектры. Показано, что разность НОМО-LUMO для каждой из областей существенно зависит от изменения их размеров.

ПОИСК НОВЫХ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ИНГИБИТОРОВ ТРОМБИНА ПРИ ПОМОЩИ МЕТОДОВ МОЛЕКУЛЯРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Шульга Д.А., Чупахин В.И., Кудрявцев К.В.

Химический факультет МГУ, Москва, Россия

Одной из основных причин смертности в России и других развитых странах являются сердечно-сосудистые заболевания, часто сопровождающиеся образованием кровяных тромбов. На биомолекулярном уровне причина в нарушении нормальной деятельности тромбообразующей системы, отвечающей за свертываемость крови. Ключевыми ферментами, регулирующими уровень свертываемости в живых организмах, являются тромбин и фактор Ха из семейства сериновых протеаз [1]. Несмотря на значительные потребности рынка, фармацевтические препараты, являющиеся прямыми низкомолекулярными ингибиторами тромбина, представлены лишь несколькими структурами. Разработка таких препаратов лежит в курсе стратегии «Фарма-2020».

Поскольку в области связывания тромбина существует карман, предназначенный для селективного связывания положительно заряженного остатка аргинина субстрата, то основная масса разработок была до недавнего времени сосредоточена на использовании основных остатков, способных приобретать положительный заряд при физиологических рН. К сожалению, такие вещества имеют плохую биодоступность и сильно связываются с белками плазмы крови. Недавние исследования показали возможность обеспечения хорошего связывания с карманом селективности на основе фенилгалогенидных фрагментов структур, где ключевой движущей силой оказалось выгодное Hal- π взаимодействие [2].

В рамках проведенного исследования разработана методика оценки связывания новых неосновных потенциальных ингибиторов тромбина на основе процедур молекулярного докинга, проведен химический синтез новых химических соединений и измерена их *in vitro* активность. Получены микромолярные активности. Намечены пути оптимизации активности структур, а также масштабирования исследования и разработки.

1. Franchini M., Mannucci P.M. // Eur. J. Internal Medicine. 2009, **20**, 562-568.
2. Baum B., Mohamed M., et al // J. Mol. Biol. 2009, **390**, 56-69.

КОМПЬЮТЕРНОЕ ПЛАНИРОВАНИЕ МНОГОСТАДИЙНОГО СИНТЕЗА

В.А.Щелов, А.А.Мельников, В.А.Палюлин, Н.С.Зефирюв

Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва

Рациональное планирование многостадийного синтеза органических соединений является важной проблемой современной химической науки. Доминирующим фактором часто является не факт получения вещества, а эффективность предложенной синтетической схемы, обеспечивающей максимальный выход, минимальное количество стадий, наименьшие затраты на реагенты. Для достижения высоких результатов необходимо рассмотрение большого количества альтернативных путей синтеза. Одним из эффективных путей планирования синтеза является использование программ компьютерного синтеза. К настоящему времени разработан ряд таких программ, однако, несмотря на значительные успехи, существующие программы не лишены определенных недостатков, которых мы постарались избежать при разработке рассматриваемого в данном сообщении программного обеспечения.

Нами разработана система, в автоматическом режиме формирующая трансформы на основе баз органических реакций, что позволило значительно расширить базу синтетических правил для планирования синтеза по сравнению с программами, в которые такие правила вводились вручную при их создании. Сформирована база реакций, по которой проведено обучение и тестирование созданной программы. Предложен способ оценки эффективности предлагаемых превращений на каждой стадии, что потенциально позволяет оценить приемлемость всей синтетической схемы и выбрать наиболее подходящий путь для синтеза целевой структуры.

МЕТОД ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ ВЗАИМОСВЯЗЕЙ МЕЖДУ ПАРАМЕТРАМИ ВОДОРОДНЫХ МОСТИКОВ ХНУ (X, Y = O, N, F, Cl)

Г. В. Юхневич, Е. Г. Тараканова

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

Выполнен завершающий этап исследования зависимостей между параметрами водородных мостиков, в состав которых входят атомы O, N, F и Cl. Оригинальная формула $e^{-((r^{XH} - r_0^{XH})/b^{XHX})^{5/3}} + e^{-((r^{YH} - r_0^{YH})/b^{YHY})^{5/3}} = 1$ (1), характеризующая соотношение между параметрами линейных фрагментов ХН...У (r_0^{XH} , r_0^{YH} – длины связей в свободных молекулах, b^{XHX} , b^{YHY} – коэффициенты размерности), была применена для описания межатомных расстояний в изученных физическими методами фрагментах FHF (данные ЯМР, вращательной и колебательно-вращательной спектроскопии), FHN (данные РСА) и в рассчитанных методом квантовой химии (B3LYP/6-31++G(d,p)) фрагментах FHO, FHN, (OHO). Построение «экспериментальных» (формула (1) содержит измеренные значения r_0 и r_{sym}) и «расчетных» (формула (1) содержит рассчитанные значения r_0 и r_{sym}) теоретических кривых проводилось на основании данных табл. 1. В итоге показано, что расхождение теоретической кривой с результатами рентгеноструктурных измерений не превышает 0.125 Å, а точность описания остальных наборов данных такая же, как и в изученных ранее Н-связанных фрагментах ХНХ и ХНУ (< 0.05 Å). При этом теоретические зависимости, относящиеся к одному и тому же мостику, близки между собой: отклонение кривых, воспроизводящих результаты расчета, от соответствующих кривых, описывающих экспериментальные данные, не превышает 0.03 Å.

Таблица 1. Значения параметров r_0 (Å), r_{sym} (Å) и b , используемые в формуле (1) для описания взаимосвязи между длинами ковалентной и водородной связей в мостиках OHO, NHN, FHF и ClHCl.

Водородный мостик	r_0		r_{sym}		b	
	Эксперим.	Расчет	Эксперим.	Расчет	Эксперим.	Расчет
OHO	0.950	0.965	1.215	1.200	0.3302	0.2928
NHN	1.010	1.010	1.290	1.280	0.3489	0.3613
FHF	0.917	0.928	1.152	1.143	0.2928	0.2679
ClHCl	-	1.287	-	1.582	-	0.3676

С помощью формулы (1) получены зависимости $r^{XX}(r^{XH})$ и $r^{XY}(r^{YH})$. Они позволяют, зная длину любого водородного мостика, образованного атомами O, N и F, найти положение его протона. Установлено, что определение «квазисимметричная водородная связь», в основу которого положена инвариантность расстояния r^{XX} при смещении протона на 0.1 Å, применимо к фрагментам OHO, FHF, NHN и ClHCl. Показано, что длина водородного мостика остается примерно постоянной (не более чем на 0.1 Å превосходит минимальную длину), если кратности его связей превышают значение 0.1. При этом смещение центрального протона может достигать 0.2–0.3 Å.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ГЕТЕРОАССОЦИАТОВ РАЗНОГО СОСТАВА В РАСТВОРАХ HF-Solv (Solv = (CH₃)₂CO, (C₂H₅)₂CO)

Г. В. Юхневич, Е. Г. Тараканова

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

Настоящая работа является продолжением цикла исследований, направленных на установление состава, структуры и механизма образования прочных Н-связанных гетероассоциатов (ГА), определяющих физико-химические свойства и реакционную способность двойных жидких систем (ДЖС) (Solv – органический растворитель). В ходе этих исследований (фундаментальная значимость которых обусловлена тем, что многие ДЖС HF–Solv могут выступать в качестве фторирующих сред в реакциях «мягкого» фторирования) установлено, что в таких системах могут образовываться 3–4 различных типа прочных ГА. Как правило, каждый из них существует в широком интервале концентраций, поэтому при определенных мольных соотношениях компонентов в растворе одновременно присутствуют все реализующиеся в нем типы ассоциатов (HF)_m·(Solv)_n.

В данной работе предложена методика, позволяющая путем анализа изменений положения и интенсивности полосы С=О колебаний молекулы растворителя, происходящих при вхождении ее в состав ГА разного размера, оценивать долю каждого из этих ГА в растворе.

Применение указанной методики при изучении процентного содержания ГА со стехиометрическими соотношениями молекул 1 : 1, 4 : 1 и ~10 : 1 в растворах HF в диэтилкетоне и ацетоне свидетельствует о ее работоспособности и перспективности. С ее помощью было также показано, что при образовании каждого последующего ГА полоса СО колебания может смещаться на ~15–170 см⁻¹. Если форма этого колебания при переходе молекулы Solv из чистого растворителя в состав разных типов ассоциатов остается примерно постоянной, то отвечающие им частотные сдвиги имеют один и тот же знак. Изменение формы анализируемого колебания при вхождении молекулы растворителя в какой-либо из гетерокомплексов может привести к инверсии этого знака.

**МОДЕЛИ СВЯЗИ «СТРУКТУРА – СВОЙСТВО»
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ВЗВЕШЕННЫХ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ ГРАФОВ С ПОДБИРАЕМЫМИ ВЕСАМИ**

Ю.Ю. Яковенко, М.И. Скворцова

МИТХТ им. М. В. Ломоносова

Проблема построения моделей, связывающих структуру и свойства органических соединений – одна из важнейших математических задач современной теоретической химии и химической информатики. Найденные закономерности позволяют, минуя эксперимент, прогнозировать свойства новых химических соединений непосредственно по их структуре и могут быть использованы для целенаправленного поиска соединений с заданными свойствами.

В настоящей работе предлагается новый метод построения моделей связи «структура-свойство» органических соединений, основанный на оптимальном выборе весов вершин молекулярных графов, представляющих химические структуры. В качестве исходных данных для реализации этого подхода используется некоторая выборка соединений с известными численными значениями рассматриваемого свойства. Первоначально проводится некоторая классификация атомов, входящих в структуры изучаемых соединений, и атомам каждого класса приписывается некоторый неопределённый «вес», зависящий от класса. Далее предполагается, что рассматриваемое свойство определенным образом зависит от «весов» атомов, входящих в молекулу; при этом в соответствующей математической формуле учитывается также и топология соответствующего молекулярного графа. Затем подбираются конкретные значения этих весов таким образом, чтобы построенная модель была бы как можно более точной на исходной выборке соединений.

Проведено тестирование предложенного метода. Для ряда физико-химических свойств и классов соединений были построены модели описанного выше типа, которые затем использовались для прогнозирования свойств других соединений тех же классов, не включённых в исходные выборки. Полученные результаты показали эффективность предложенного подхода.

**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ
КОМПЛЕМЕНТАРНОЙ ПАРЫ ГУАНИН-ЦИТОЗИН В
ИЗОЛИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ И ВОДНОМ РАСТВОРЕ**

А.А. Яковлева*, Г.Н. Тен*, В.И. Баранов**

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

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

В данной работе выполнен расчёт и проведёно сравнение ИК и КР спектров комплементарной пары оснований нуклеиновых кислот гуанин-цитозин (Gua-Cyt) в изолированном состоянии и водном растворе методом DFT в приближении 6-311++G(D,p). При расчёте водного раствора использовалась модель реактивного поля (диэлектрическая проницаемость $\epsilon=78.39$, модель SCRF).

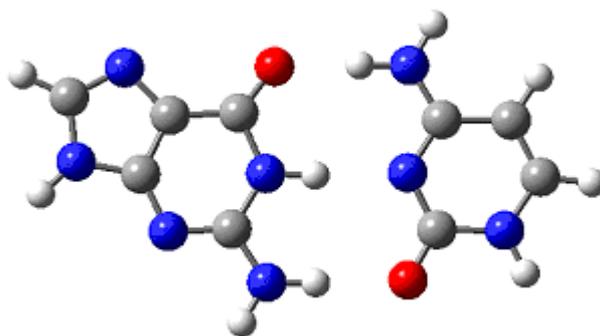


Рис. Комплементарная пара Gua-Cyt

1. Показано влияние каждой (O...HN, NH...N, NH...O) водородной связи на положения частот и значения интенсивностей нормальных колебаний изолированной пары Gua-Cyt по сравнению с изолированными молекулами Gua и Cyt.
2. Показано влияние водородных связей на положения частот и значения интенсивностей нормальных колебаний водного раствора Gua-Cyt по сравнению с колебательными спектрами водных растворов Gua и Cyt.
3. Определено влияние электростатических сил на колебательные спектры комплементарной пары и отдельных оснований.