

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Ивановский государственный химико-технологический университет
Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева

VII Всероссийская конференция по структуре и энергетике молекул

Посвящается 100-летию со дня рождения профессора К.С.
Краснова

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

ИГХТУ. Иваново. 19 – 23 ноября 2018 г.

Материалы VII Всероссийской конференции по структуре и энергетике молекул (19 – 23 ноября 2018 г.), Иваново, 2018, 104 с.

Ответственные за выпуск:

д.х.н., проф. Гиричев Г.В.

д.х.н., проф. Белова Н.В.

Тезисы публикуются в авторской редакции

ISBN

© ФГБОУ ВО «Ивановский государственный
химико-технологический университет», 2018

THE EQUILIBRIUM MOLECULAR STRUCTURE OF 1-METHYLISATIN BY GAS-PHASE ELECTRON DIFFRACTION AND COUPLED CLUSTER CALCULATIONS

Belyakov A.V.¹, Nikolaenko K.O.¹, Oskorbin A.A.¹, Vogt N.², Rykov A.N.³, Shishkov I.F.³¹ Saint-Petersburg State Technological Institute, 190013, Saint Petersburg, Russia,² Department of Chemistry, Moscow State University, 119992 Moscow, Russia³ Section of Chemical Information Systems, University of Ulm, 89081 Ulm, Germany

The molecular structure of 1-methylisatin (**1**) has been studied by gas-phase electron diffraction (GED) and quantum chemical computation up to coupled cluster (CCSD(T)) level of theory. The semiexperimental equilibrium structure (C_s point group symmetry) has been determined from GED data taking into account anharmonic vibrational corrections calculated in curvilinear coordinates with the B2PLYP force field. To observe fine structural effects due to presence of different kind of substituents, the accurate molecular structures of isatin (**2**) and 5-fluoroisatin (**3**) were also computed at the CCSD(T) level. The (O=C–C(=O)) carbon-carbon bonds of the pyrroline moiety in **1–3** are found to be remarkably longer than the typical single C–C bond. The electron donating methyl group causes a decrease of the C–N–C angle and an elongation of the N–C bond lengths in the pyrroline ring by 0.7° and up to 0.008 Å, respectively, whereas the electron withdrawing fluorine atom increases the C≡C≡C bond angle (at the *ipso* carbon atom) by 2.5° in comparison to those in unsubstituted isatin. Comparison of the computed structures of the CCSD(T)_AE/cc-pwCVQZ quality are shown in Figure 1.

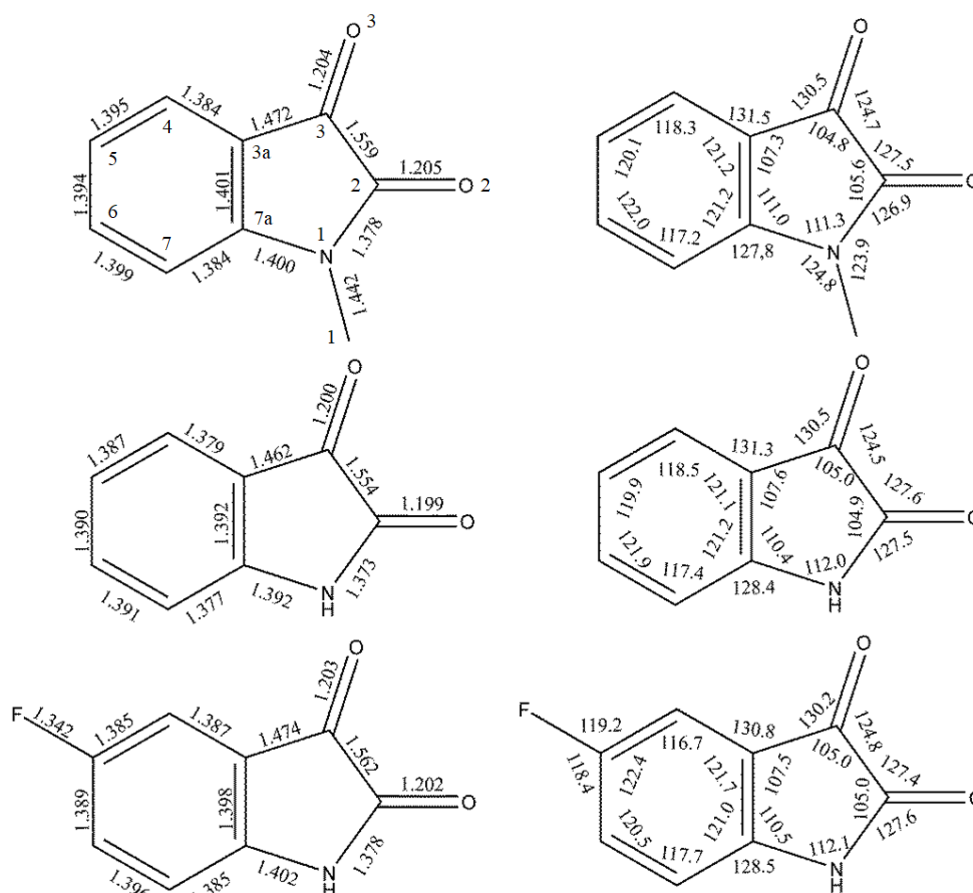


Figure 1. Comparison of the structural parameters of **1–3** molecules estimated at the theoretical level of the CCSD(T)-AE/cc-pwCVQZ quality

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ 1,2-ДИПРОПИЛДИАЗИРИДИНА И 1,2,3-ТРИЭТИЛДИАЗИРИДИНА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Агеев Г.Г.¹, Хайкин Л.С.¹, Кочкиков И.В.², Рыков А.Н.¹, Грикина О.Е.¹, Шишков И.Ф.¹.

¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, 119991, Москва, Ленинские Горы, 1, стр.3, ageev.george@yandex.ru

²Научно-исследовательский вычислительный центр МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские Горы, 1, стр. 4

Производные диазиридина менее токсичны по сравнению с производными гидразина и могут быть потенциально использованы в качестве горючего компонента ракетных топлив. Целью данной работы является изучение структуры молекул 1,2-дипропилдиазиридина (1) и 1,2,3-триэтилдиазиридина (2) методом газовой электронографии (ГЭ) с использованием квантово-химических (КХ) расчетов [1, 2].

Дифракционные картины получены на приборе ЭГ-100М в лаборатории электронографии для (1) и (2) соответственно в условиях высокого вакуума для *длинного и короткого расстояний между соплом испарителя и фотоплёнкой*. В результате первичной обработки этих данных получены полные интенсивности рассеяния электронов на молекулах.

Исходные величины для структурного анализа ГЭ получены с помощью КХ расчетов, которые были проведены в приближениях RHF/6-31G*, необходимые для использования в рамках динамической модели, а также были проведены расчёты на более высоком уровне B3LYP/cc-pVTZ. Во всех методах была оптимизирована геометрия и в рамках метода B3LYP/cc-pVTZ были определены квадратичные и кубические силовые поля.

В настоящее время проводятся расчёты характеристик ППЭ неповторяющихся стационарных точек каждой из молекул для правильного и обоснованного выбора молекулярных моделей при анализе экспериментальных электронографических данных.

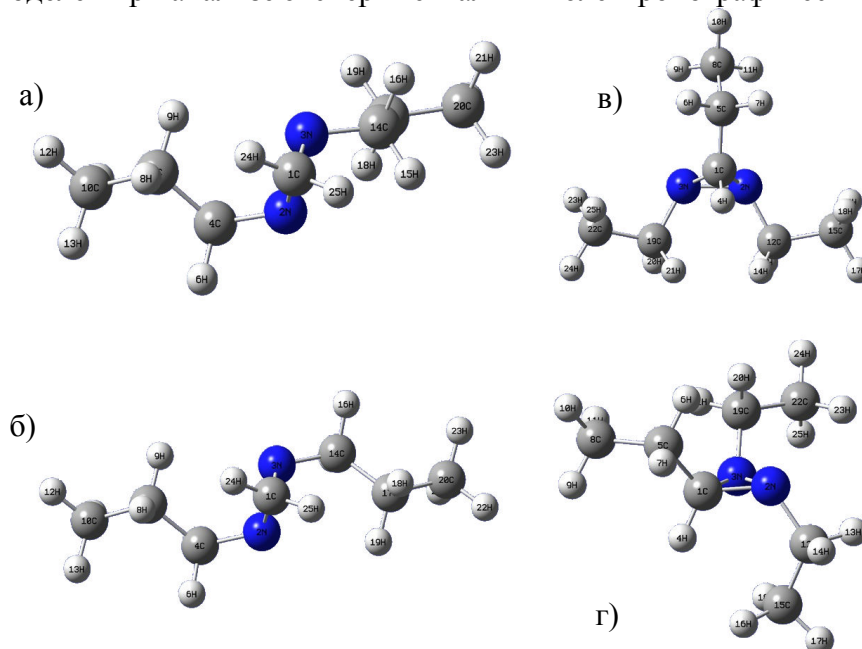


Рисунок 1. Структуры молекул 1,2-дипропилдиазиридина (а, б) и 1,2,3-триэтилдиазиридина (в, г)

1. V.V. Kuznetsov, I.I. Marochkin, A.S. Goloveshkin, N.N. Makhova, I.F. Shishkov // J. Structural Chemistry, 2017, Vol. 28, № 4, P. 1211-1221.
2. Altova E.P., Kuznetsov V.V., Marochkin I.I., Rykov A.N., Makhova N.N., Shishkov I.F. // J. Structural Chemistry, 2018, Vol. 29, № 3, P. 815-822.

КИНЕМАТИЧЕСКАЯ АНГАРМОНИЧНОСТЬ КОЛЕБАНИЙ НЕЖЕСТКИХ МОЛЕКУЛ**Батаев В.А., Пупышев В.И., Годунов И.А.**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет, Москва, Россия,
v.a.bataev@gmail.com*

В докладе на примере различных молекул ароматических и гетероциклических соединений обсуждаются методы анализа сильно связанных колебаний и качественные принципы поиска молекулярных систем с существенной кинематической ангармоничностью.

Рассмотрена серия молекул, в которых вращение функциональной группы может быть сильно связано с другими неплоскими колебаниями не из-за особенностей формы поверхности потенциальной энергии (ППЭ), а по причине относительно большой величины недиагональных элементов кинематической матрицы и амплитуды их изменения в разных точках ППЭ (т.е. из-за так называемой кинематической ангармоничности).

Наибольшее внимание уделено молекулам, содержащим плоские фрагменты: бензольные и фурановые кольца. Показано, что моделирование внутреннего вращения в молекулах бензальдегида и фурфурола (для которых имеются надежные экспериментальные данные) методами квантовой химии даже в основном электронном состоянии является сложной задачей, требующей выхода за рамки одномерного (1D) приближения. Для этих молекул значительно различаются экспериментальные и расчетные величины потенциальных барьеров внутреннего вращения. Анализ изменений кинематических параметров молекул бензальдегида и фурфурола в изучаемых областях геометрических параметров показывает, что основной причиной этого является кинематическая связь вращения формильной группы с её неплоским деформационным колебанием. Для более полного и корректного описания внутреннего вращения вариационным методом были решены двумерные (2D) колебательные задачи, учитывающие оба связанных движения. Проведенные расчеты с использованием 2D сечений ППЭ (полученных методами MP2/6-311G**) показывают очень хорошее согласие с экспериментальными данными для обеих молекул. В случае бензальдегида такое согласие достигается при условии переотнесения торсионных переходов в экспериментальном колебательном спектре.

Более сложная картина может наблюдаться для молекул бензальдегида и фурфурола в возбужденных электронных состояниях. В зависимости от характера электронного возбуждения ($n \rightarrow \pi^*$ или $\pi \rightarrow \pi^*$) может наблюдаться не только кинематическая ангармоничность, но и ангармоничность, связанная со сложной формой ППЭ, что также может требовать увеличения размерности колебательной задачи.

Для выяснения связи степени кинематической ангармоничности со строением нежестких систем были изучены молекулы, содержащие бензольное и различные гетероциклические кольца и группы (CHO, CDO, CFO и др.). Показано, что только в некоторых из рассмотренных систем в основном электронном состоянии взаимосвязь вращения функциональной группы, связанной с кольцом, и её неплоского колебания является преимущественно кинематической. Эта взаимосвязь определяется в основном геометрическим строением и распределением точечных масс в заместителе плоского кольца. Зависимость эффектов, связанных с кинематической ангармоничностью, от распределения масс в бензольном или гетероциклическом кольце, намного слабее.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-03-00794)

ИЗУЧЕНИЕ КОНФОРМАЦИОННОГО МНОГООБРАЗИЯ МЕФЕНАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДАМИ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР И КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Белов К.В.¹, Ходов И.А.^{2,3}, Ефимов С.В.³, Батиста де Карвальо Л.А.Е.⁴

¹ Ивановский государственный университет, г. Иваново *konstantinbelov31@gmail.com*

² Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново

³ Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань

⁴ Коимбрский университет, г. Коимбра (Португалия)

В современной фармацевтической индустрии среди продуктивно развивающихся нестероидных противовоспалительных препаратов можно выделить вещества, содержащие в составе мефенаминовую кислоту. Данное соединение является производной N-фенилантраниловой кислоты. Поскольку мефенаминовая кислота используется при лечении болевых синдромов, отеков, воспалений, лихорадочных состояний и многих других заболеваний, исследование структур подобных соединений является одной из актуальных задач современной фармацевтической химии. Известно, что данное соединение имеет два кристаллических полиморфа МЕФ I и МЕФ II, в которых молекулы мефенаминовой кислоты за счет водородных связей между карбоксильными группами образуют кристаллические формы и при этом имеют различные конформации. Для детального понимания механизмов и особенностей нуклеации данного соединения необходимо иметь четкое представление о преобладающей конформации молекулы мефенаминовой кислоты.

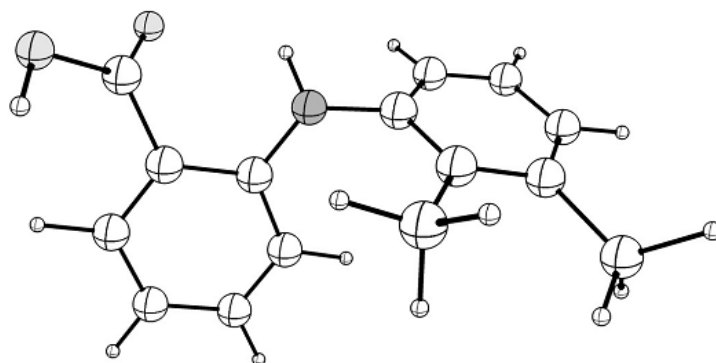


Рисунок 1. Рассчитанная химическая структура молекулы 2-[(2,3-диметилфенил) амино] бензойной кислоты

В ходе данной работы для шести наиболее вероятных конформаций молекулы мефенаминовой кислоты, был использован комбинационный подход, включающий в себя современные методы квантово-химических расчетов GIAO (градиентно-инвариантных атомных орбиталей) и ряд экспериментальных измерений гомо- (TOCSY) и гетероядерной (2D HMBC, 2D HSQC) ЯМР спектроскопии.

На основе полученных результатов были установлены величины констант химических сдвигов в одномерных спектрах ^{13}C . Для определения наиболее вероятной конформации исследуемой молекулы в растворе диметилсульфоксида (ДМСО- d_6) были построены соответствующие корреляции расчетных и экспериментальных величин химических сдвигов ^{13}C ЯМР.

Работа выполнена за счёт средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров, а также при финансовой поддержке фондов РФФИ (проекты № 16-53-150007, № 17-03-00459 и № 18-03-00255), федеральной целевой программы № RFMEFI61618X0097 и в рамках государственного задания (номер государственной регистрации: 01201260481).

THE EQUILIBRIUM MOLECULAR STRUCTURE OF GASEOUS 3-METHYL-4-NITRO-FUROXAN BY ELECTRON DIFFRACTION AND COUPELED CLUSTER CALCULATIONS

Belyakov A.V.¹, Oskorbin A.A.¹, Losev V.A.¹, Rykov A.N.² Shishkov I.F.²

¹ Saint-Petersburg State Technological Institute, 190013, Saint Petersburg, Russia,

² Department of Chemistry, Moscow State University, 119992 Moscow, Russia

Structural studies of parent furoxan and its derivatives are limited. A comparison of the calculated equilibrium structure and the experimental crystallographic data for the diciano- [1], dibromo- [2] and parent furoxan [3] indicates that both HF and MP2 methods perform poorly. On the other hand, structures calculated with B3LYP method showed better agreement with experiment. In order to understand the computational difficulties equilibrium structures of furoxan, *ab initio* and DFT calculations were performed in [4] at various levels of theory including single and multireference methods. It was found that a computational difficulty for furoxan emerges due to the unstable HF wave function, and the proper description of the structure requires the the possible best description of dynamic electron correlation.

In the present work the molecular structure of 3-methyl-4-nitro-furoxan (**1**), or 3-methyl-4-nitro-2-oxido-1,2,5-oxadiazol-2-ium has been studied by gas-phase electron diffraction (GED) and quantum-chemical computations (CCSD(T)) level of theory. The semiexperimental (SE) equilibrium structure (C_s point group symmetry) has been determined from GED data taking into account anharmonic vibrational corrections calculated in curvilinear coordinates with the B2PLYP force field. The observed molecular intensities were analyzed using the dynamic model with relaxation of geometrical parameters. Large-amplitudes torsional vibrations around the C–NO₂ bond was assumed to be a mixture of ten pseudo-conformers. The weight of each pseudo-conformer was determined by the Boltzmann distribution function: $P(\tau) = N \exp(-V(\tau)/RT)$ with a potential function of the form $V(\tau) = (1/2)V_2(1 - \cos 2\tau)$. This function had a maximum at $\tau(\text{C–NO}_2) = 0^\circ$ and minimum at $\tau(\text{C–NO}_2) = 180^\circ$. The barrier to internal rotation between these two orientations was V_2 . Parameter V_2 of the potential function was refined instead of torsional angle and was found to be $V_2 = 1.2(4)$ kcal/mol. Vibrational amplitudes and shrinkage corrections were calculated for each pseudo-conformer, excluding contributions from low-frequency torsional vibrations of C–NO₂ and C–Me groups.

References

1. Pasinszki T., Ferguson G., Westwood N.P.C. Geometric and electronic structure of dicyanofuroxan by experiment and theory// J Chem Soc Perk T 2.- 1996. N 2. - P. 179-185.
2. Pasinszki T., Westwood N.P.C. Substituted oximes and furoxans as precursors to unstable nitrile oxides. electronic and geometric structures by ultraviolet photoelectron spectroscopy, infrared spectroscopy and *ab initio* calculations// J. Mol. Struct.- 1997. - Vol. 408-409. - P. 161-169.
3. Stevens J., Schweizer M., Rauhut G. Toward an understanding of the furoxan-dinitrosoethylene equilibrium// J. Am. Chem. Soc.- 2001. - Vol. 123, N 30. - P. 7326-7333.
4. Pasinszki T., Havasi B., Hajgató B., Westwood N.P.C. Synthesis, Spectroscopy and Structure of the Parent Furoxan (HCNO)₂// J. Phys. Chem. A.- 2009. - Vol. 113, N 1. - P. 170-176.

НЕАДИАБАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СПИН-ОРБИТАЛЬНЫХ $A^1\Sigma^+ - b^3\Pi$ И $D^1\Pi - d^3\Pi$ КОМПЛЕКСОВ МОЛЕКУЛЫ $LiRb$ НА ОСНОВЕ НЕЭМПИРИЧЕСКИХ РАСЧЁТОВ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ

Бормотова Е.А.¹

¹*Московский государственный университет, Ленинские Горы, 1, стр.3, г. Москва,
bormotova.e.a@gmail.com*

Оптимизация оптических путей лазерного синтеза и лазерной ассоциации требует наличия высокоточных данных о потенциальных кривых и матричных элементов взаимодействия не только для основного состояния, но и для электронно-возбуждённых состояний. Особый интерес представляют состояния со «смешанным» синглет-триплетным характером. На данный момент, спин-орбитальные комплексы $A^1\Sigma^+ - b^3\Pi$ и $D^1\Pi - d^3\Pi$, молекулы $LiRb$ не исследованы.

В рамках этой работы проведен депертурбационный анализ $A^1\Sigma^+ - b^3\Pi$ и $D^1\Pi - d^3\Pi$ комплексов. Рассчитаны высокоточные неэмпирические потенциальные кривые и матричные элементы спин-орбитального взаимодействия в «а» случае связи по Гунду. Далее неэмпирические данные использовались как нулевое приближение для уточнения этих кривых с учётом спин-орбитального взаимодействия, используя все имеющиеся прецизионные спектроскопические данные [1-3], отнесенные к исследуемым состояниям.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00753.

1. Stevenson I. C., Blasing D. B., Altaf A., Chen Y. P., Elliott D. S. // J. Chem. Phys., 2016, V. 145, p 224301.
2. Stevenson I. C., Blasing D. B., Chen Y. P., Elliott D. S. // Phys. Rev. A, 2017, V. 94, p. 62503.
3. Ivanova M., Stein A., Pashov A., Knöckel H., Tiemann E. // J. Chem. Phys., 2013, V. 138, p. 94315.

ЯДЕРНАЯ ДИНАМИКА ВОДОРОДСВЯЗАННЫХ КОМПЛЕКСОВ РАЗНОЙ ПРИРОДЫ

Бубнова К. Е.¹, Гиричева Н. И.², Федоров М. С.², Сырбу С. А.², Гиричев Г. В.¹

¹ Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр., д. 7, г. Иваново, Россия, 31ksenia@mail.ru

² Ивановский государственный университет, ул. Ермака, д. 39, г. Иваново, Россия

Выполнен анализ ядерной динамики трех Н-комплексов $A \cdots A$, $A \cdots B_1$ и $A \cdots B_2$, в состав которых входят молекулы, обладающие разным набором нежестких координат и существенно разной структурной нежесткостью (A - п-н-пропилоксибензойная кислота; B_1 - пиридиновый эфир п-н-алкилоксибензойной кислоты; B_2 - п-н-пропилокси-п'-цианобифенил).

Расчет амплитуд колебаний (АК) Н-комплексов $A \cdots A$, $A \cdots B_1$ и $A \cdots B_2$ выполнен по программе VibMoldule [Жабанов Ю.А.]. При этом использована оптимизированная геометрическая конфигурация комплексов и их квадратичные силовые постоянные, полученные квантово-химическим методом DFT/B97D/6-311++G** (пакет Gaussian09).

Рассмотрено изменение амплитуд колебаний при увеличении длины заместителя – OS_nH_{2n+1} . Отмечено, что амплитуды колебаний концевых атомов заместителя относительно остова молекулы для четных гомологов оказываются меньше, чем для нечетных гомологов, т.е. ядерная динамика вносит вклад в четно-нечетное альтернирование температуры перехода из нематической мезофазы в изотропножидкую фазу наряду с геометрическим и электронным строением заместителей.

Выполнены расчеты амплитуд внутримолекулярных колебаний комплексов $A \cdots A$, $A \cdots B_1$ и $A \cdots B_2$, для температур, соответствующих кристаллической и изотропножидкой фазам. Показано, что наибольшую жесткость и наименьшие амплитуды колебаний имеет циклический димер кислоты $A \cdots A$.

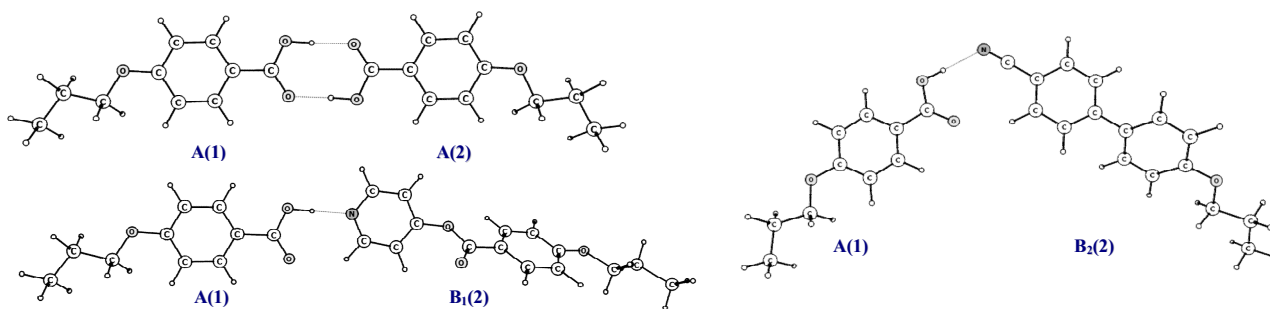


Рис. 1. Геометрическое строение комплексов $A \cdots A$, $A \cdots B_1$ и $A \cdots B_2$

В комплексе $A \cdots B_1$, основная часть, заключенная между атомами $O(-R)$ двух молекул, в указанном интервале температур является динамически жесткой, однако амплитуды колебаний между атомами алкильных заместителей резко возрастают с ростом температуры и становятся существенными, приводя к нарушению межмолекулярного порядка в системе.

Проведенный анализ прочности водородной связи, структурной и ядерной динамики комплекса $A \cdots B_2$ показывает, что вероятность его существования невелика. Более высока вероятность того, что система $A-B_2$ может состоять из других структурных единиц, например жесткого димера $A \cdots A$ и двух мономеров B_2 .

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и образования РФ (грант 4.7121.2017/8.9)

ИКС СИСТЕМЫ ПАРА-Н-ДОДЕЦИЛОКСИБЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА - ЕЕ ПИРИДИНОВЫЙ ЭФИР ПРИ РАЗЛИЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ КОМПОНЕНТОВ

Бубнова К. Е.¹, Гиричева Н. И.², Федоров М. С.², Сырбу С. А.², Гиричев Г. В.¹

¹ *Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр., д. 7, г. Иваново, Россия, 31ksenia@mail.ru*

² *Ивановский государственный университет, ул. Ермака, д. 39, г. Иваново, Россия*

Системы, состоящие из карбоновых кислот (А), а также системы типа А...В или А...В...А, где В – компонент, который является акцептором водородной связи, длительное время находятся в поле зрения научных групп по изучению жидкокристаллического состояния. Большинство таких исследований посвящено рассмотрению систем одного состава. При этом молекулярный состав Н-комплексов соответствовал мольному соотношению компонентов системы.

В настоящей работе выполнено комплексное исследование системы пара-н-додецилоксибензойной (А) кислоты и ее эфира (В). В подобных системах, состоящих из нескольких компонентов, в том числе в нестехиометрических пропорциях, в результате самосборки могут быть образованы Н-комплексы разного типа. Мы проследили за изменением структурной организации в двухкомпонентной системе А-В при различных концентрациях компонентов. Квантово-химически (B97D/6-311G**) рассчитаны геометрическое строение и колебательные спектры молекул А и В, а также Н-комплексов типа А...А, А...В, А...А...В и А...В...А, которые использованы для интерпретации экспериментальных ИК спектров.

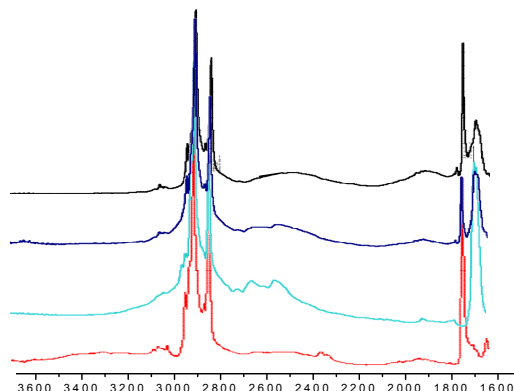


Рисунок 1. Экспериментальные ИКС для изучаемой системы, полученные при соотношении компонентов: 50 мол.% А (комплекс А...В); 66.7 мол.% А (комплекс А...В и циклический димерный комплекс А...А); 100% А (циклический комплекс А...А); 100% В.

Установлено, что ИК спектр системы состава 100%А соответствует существованию циклических димеров А...А; в системе с соотношением компонентов 1А:1В образуются Н-комплексы А...В. Однако на основании ИК спектров системы состава 2А:1В установлено, что ожидаемые Н-комплексы А...А...В и А...В...А не образуются, а система состоит из стержнеобразных комплексов типа А...В и А...А в соотношении 2:1.

Выводы, сделанные на основании интерпретации ИК-спектров, подтверждается измерениями плотности системы при разных соотношениях компонентов А и В.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и образования РФ (грант 4.7121.2017/8.9)

ЛЕСТНИЧНЫЕ ОПЕРАТОРЫ ОСЦИЛЛЯТОРА МОРЗЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛ

Краснощеков С.В.¹, Степанов Н.Ф.¹, Чан С.², Бехтерева Е.С.², Улеников О.Н.²

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Ленинские Горы, 1-3, г. Москва, Россия

²Томский политехнический университет, г. Томск, Россия, syuankhao@mail.ru

Фундаментальной теоретической проблемой колебательной и колебательно-вращательной спектроскопии является достаточно точное предсказание средне- и высоковозбужденных уровней энергии молекул, обладающих эффектами нежесткости. Традиционный вариационный метод Релея-Ритца требует построения матриц очень высокой размерности и трудоемкого вычисления матричных элементов с использованием ангармонического базиса. При увеличении размера молекулы возникает необходимость усечения базиса, что существенно понижает точность расчетов. Альтернативой вариационному методу являются операторная теория возмущений (VPT) и метод самосогласованного поля (VSCF), которые позволяют существенно уменьшить размерность задачи за счет приведения гамильтониана к квази-диагональному виду либо учесть значительную часть ангармоничности путем аппроксимации волновой функции произведением одномодовых функций (модалей).

Эффективность всех вышеуказанных методов может быть значительно повышена путем использования техники лестничных операторов, переводящих смежные волновые функции друг в друга (изменяющих квантовое число на ± 1). В случае операторной теории возмущений Ван Флека лестничные операторы гармонического осциллятора позволяют радикально упростить ее формализм. Для вариационного метода и метода колебательно-самосогласованного поля лестничные операторы в гармоническом или ангармоническом базисе позволяют упростить расчет матричных элементов.

Весьма привлекательным усовершенствованием описанных техник является построение и использование лестничных операторов осциллятора Морзе. В литературе описан ряд подходов к их построению, в том числе с помощью метода факторизации [1] либо с помощью суперсимметричной квантовой механики (SUSY QM) [2]. В докладе представлен обзор существующих подходов к построению лестничных операторов осциллятора Морзе, [3-6] изучены свойства их различных вариантов и обсуждены перспективы их использования в колебательных задачах. Отмечается, что перспективным вариантом бесконечномерного базиса и лестничных операторов является базис Морзе-подобных функций [4-6].

С использованием базиса Морзе-подобных функций проведен численный расчёт колебательных уровней молекулы HF до энергии диссоциации. Полученные результаты сопоставлены с результатами расчётов по теории возмущений второго порядка и вариационным матричным методом с использованием базисных функций гармонического осциллятора.

1. Leopold Infeld and T.E. Hull // Rev. Mod. Phys., 1951, V. 23, p. 21-68.
2. Ranabir Dutt, Avinash Khare, Uday P. Sukhatme // Am. J. Phys., 1988, V. 56, p.163-168.
3. Shi-Hai Dong, Renato Lemus and Alejandro Frank // Int. J. Quant. Chem., 2002, V. 86, p. 433-439.
4. Balázs Molnár, Péter Földi, Mihály G. Benedict and F. Bartha // Europhys. Lett., 2003, V. 61, p. 445-451.
5. Renato Lemus, J. M. Arias and J. Gómez-Camacho // J. Phys. A: Math. Gen., 2004, V. 37, p. 1805-1820.
6. Andrea Bordonì and Nicola Manini // Int. J. Quant. Chem., 2007, V. 107, p.782-797.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ БИС-ХЕЛАТОВ Zn(II)

Чех А.С., Короченцев В.В.

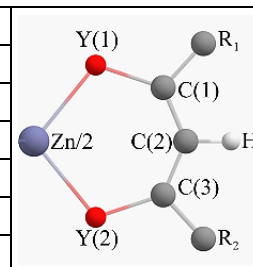
*Дальневосточный федеральный университет, ул. Суханова, 8, г. Владивосток, Россия,
skythor42@gmail.com*

Интерес, проявившийся к бис-хелатам металлов с начала их синтеза и первых экспериментальных исследований, обусловлен уникальными физико-химическими свойствами этих соединений, что определило их широкое применение в науке, технике и технологиях. Получены данные о способности бис-хелатов металлов выступать в качестве ингибиторов окисления органических веществ, что находит применение при создании уникальных смазочных материалов.

Методами квантовой химии (ТФП) и фотоэлектронной спектроскопии исследованы закономерности влияния замещения в β (R_1 , R_2) положениях на электронную структуру и фотоэлектронные спектры ряда бис- β -дикетонатов Zn(II) [1, 2].

Таблица 1. Исследуемые комплексы

	Соединения	Y_1	Y_2	R_1	R_2
1	$Zn(SbzacOEt)_2$	O	S	OC_2H_5	C_6H_5
2	$Zn(Sdbm)_2$	O	S	C_6H_5	C_6H_5
3	$Zn(nStac)_2$	O	S	CH_3	$C_{10}H_7$
4	$Zn(tFSac)_2$	O	S	CF_3	CH_3
5	$Zn(tFtMeOSbzac)_2$	O	S	CF_3	$C_6H_4OC_2H_5$
6	$Zn(tFEtOSbzac)_2$	O	S	CF_3	$C_6H_2(OCH_3)_3$



Определены геометрия металлоциклов, энергии и состав молекулярных орбиталей (МО), эффективные заряды на атомах, изучена природа соответствующих полос фотоэлектронных спектров бис- β -дикетонатов Zn(II).

Приведены энергии МО и распределение электронной плотности на атомах комплексов для верхних занятых МО. Перераспределение электронной плотности на атомы серы приводит к дестабилизации верхних МО, локализованных на лигандах. Группа орбиталей $Zn(Sdbm)_2$, локализованных на фенильных заместителях (8,57–9,13 эВ), опускает вниз n_+ орбитали, локализованных в основном на атомах кислорода. У π_2 орбиталей наблюдается значительная дестабилизация.

Дана интерпретация полос ФЭ-спектров соединений (см. рис.1).

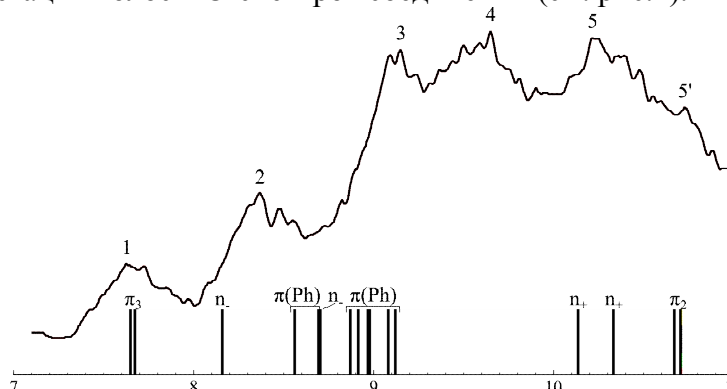


Рисунок 1. Ультрафиолетовый фотоэлектронный спектр соединения $Zn(Sdbm)_2$ в парах.

Вовна В.И. Фотоэлектронные спектры и электронная структура трис- β -дикетонатов металлов // Ж. Коорд. хим. 1995., Т. 21., № 6., С. 415–430.

Ustinov A.Y. et al. Photoelectron spectra and electronic structure of some zinc thio- β -diketonates // Journal of electron spectroscopy and related phenomena. 2003., Т. 128., № 1., 51-57.

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАЗОЛА И ТРИАЗОЛОВ. КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

М.Г. Денисик, В.Э. Матулис

*Белорусский государственный университет, ул. Ленинградская, 14, Минск, Республика
Беларусь, denmichael1996@gmail.com*

Производные тетразола и триазолов перспективны для практического использования в различных областях жизнедеятельности человека – в специальной технике, промышленности, сельском хозяйстве, биохимии, фармакологии. Комплексы азолов с солями металлов представляют интерес как перспективные соединения для создания ионных жидкостей и ферромагнитных материалов. Кроме того, эти соединения содержат большое количество атомов азота и одновременно отличаются высокой термической стабильностью, что позволяет применять их в качестве газогенерирующих агентов, взрывчатых веществ и компонентов ракетных топлив. [1-3]

В связи с этим, важно иметь сведения о стандартных энтальпиях образования азолов. В ходе данной работы были вычислены энтальпии образования замещенных и незамещенных ароматических азосодержащих гетероциклов с помощью изодесмических реакций и реакций атомизации комбинированными методами G3B3 и G4. Значения энтальпии образования изученных гетероциклов, рассчитанные методами G3B3 и G4 с использованием изодесмических реакций, прекрасно согласуются между собой, что указывает на корректность этих методов расчета. Рассчитанные методом G3B3 значения энтальпий образования 1-Н-, 2-Н-, 2-метил-, 1,5-диметил- и 1(2)-метил-5-аминотетразолов, 1,2,4-триазола, 2-метил-4-нитро-1,2,3-триазола хорошо согласуются с величинами, полученными экспериментально. В то же время, для 2-метил-, 1-Н-5-метил- и 1-Н-5-аминотетразолов, расчетные значения заметно хуже согласуются с экспериментальными данными.

Мы считаем, что для последних соединений экспериментальные величины требуют уточнения. Например, энтальпия образования производных тетразола в газовой фазе экспериментально определялась как сумма энтальпии образования кристаллического вещества и энтальпии сублимации [4]. Известно, что в кристаллическом состоянии 5-метил- и 5-аминотетразолы существуют в 1Н-форме, в то время как в газовой фазе они претерпевают прототропное превращение и практически полностью переходят в более стабильную в газовой фазе 2Н-форму. Следовательно, для нахождения корректного значения энтальпии образования в данном случае необходимо к энтальпии сублимации, найденной в работе [5], прибавить энтальпию таутомеризации 2Н → 1Н. С учетом этого мы рекомендуем использовать значения энтальпии образования в газовой фазе 1-Н-5-метил- и 1-Н-5-аминотетразолов равные 287,6 и 335,4 кДж/моль, соответственно. Кроме того, по той же причине, величина энтальпии образования 2-метилтетразола, полученная экспериментально в работе [5], является неверной и требует проведения нового эксперимента.

1. *Ostrovskii V. A. et al.* Energetic 1, 2, 4-Triazoles and Tetrazoles: Synthesis, Structure and Properties // ChemInform. 2000. Vol. 31. № 50.
2. *Santana L. et al.* Synthesis and biological evaluation of 1,2-disubstituted carbonucleosides of 6-substituted purine and 8-azapurine // Nucleosides, Nucleotides & Nucleic Acids. 1999. Vol. 18, № 4-5. P. 733-734.
3. *Krivopalov V. P., Shkurko O. P.* 1,2,3-Triazole and its derivatives. Development of methods for the formation of the triazole ring // Russian chemical reviews. 2005. Vol. 74, № 4. P. 339-379.
4. *А.А. Козыро и др.* Термодинамические свойства производных тетразола в различных агрегатных состояниях // Журн. физ. хим. 1990. Т. 64, № 3. С. 656-661.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОТРЕКСАТ-ФУЛЛЕРЕНОЛОВЫХ КОНЬЮГАТОВ

**Дикусар Е.А.¹, Пушкарчук А.Л.¹, Безъязычная Т.В.¹, Поткин В.И.¹,
Солдатов А.Г.², Кутень С.А.³, Стёпин С.Г.⁴**

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр. 7,
г. Иваново, Россия, zhabanov@gmail.com

²Университет г. Антверпен, Бельгия

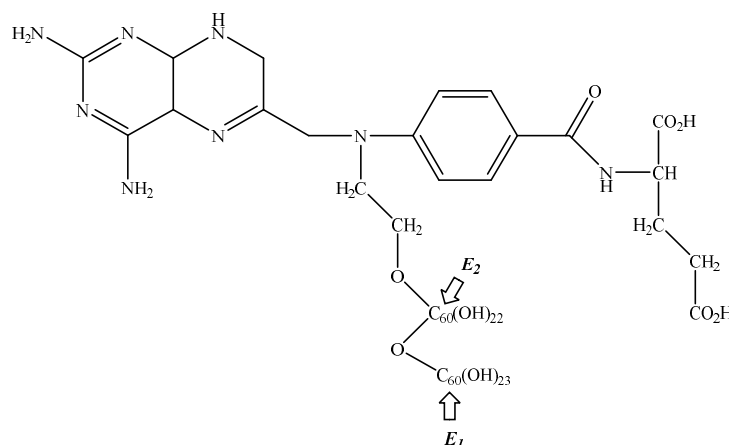
¹Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, ул.
Сурганова, 13, г. Минск, Беларусь, dikusar@ifoch.bas-net.by

²Научно-практический центр по материаловедению Национальной академии наук Беларуси,
г. Минск, Беларусь, andreisoldatov@mail.ru

³Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета, г. Минск,
Беларусь, kut@inp.bsu.by

⁴Витебский государственный ордена Дружбы народов медицинский университет,
г. Витебск, Беларусь, stepins@tut.by

Представлены результаты квантово-химического DFT-моделирования строения и электронной структуры фуллереноловых эндоэдрических кластерных систем **1-99**, изученных с целью разработки новых радионуклидных наноразмерных агентов-истребителей опухолевых новообразований, что является актуальным для дальнейшего развития ядерной медицины. Были проведены неэмпирические квантово-химические расчеты производных фуллеренола C₆₀ (методом DFT с применением уровня теории B3LYP/MIDI) по программе GAMESS. В процессе расчетов проводили полную оптимизацию всех геометрических параметров до достижения минимумов полных электронных энергий.



E₁ и E₂ отсутствуют **1**; E₁ = Po, E₂ отсутствует **2**; E₁ отсутствует, E₂ = Po **3**; E₁ = E₂ = Po **4**; E₁ = Rn, E₂ отсутствует **5**; E₁ отсутствует, E₂ = Rn **6**; E₁ = E₂ = Rn **7**; E₁ = Li, E₂ = F **8**, Cl **9**, Br **10**, I **11**, At **12**; E₁ = Na, E₂ = F **13**, Cl **14**, Br **15**, I **16**, At **17**; E₁ = K, E₂ = F **18**, Cl **19**, Br **20**, I **21**, At **22**; E₁ = Rb, E₂ = F **23**, Cl **24**, Br **25**, I **26**, At **27**; E₁ = Cs, E₂ = F **28**, Cl **29**, Br **30**, I **31**, At **32**; E₁ = Fr, E₂ = F **33**, Cl **34**, Br **35**, I **36**, At **37**; E₁ = F, E₂ = Li **38**, Na **39**, K **40**, Rb **41**, Cs **42**, Fr **43**; E₁ = Cl, E₂ = Li **44**, Na **45**, K **46**, Rb **47**, Cs **48**, Fr **49**; E₁ = Br, E₂ = Li **50**, Na **51**, K **52**, Rb **53**, Cs **54**, Fr **55**; E₁ = I, E₂ = Li **56**, Na **57**, K **58**, Rb **59**, Cs **60**, Fr **61**; E₁ = At, E₂ = Li **62**, Na **63**, K **64**, Rb **65**, Cs **66**, Fr **67**; Po **68**; Rn **69**; LiF **70**, LiCl **71**, LiBr **72**, LiI **73**, LiAt **74**; NaF **75**, NaCl **76**, NaBr **77**, NaI **78**, NaAt **79**; KF **80**, KCl **81**, KBr **82**, KI **83**, KAt **84**; RbF **85**, RbCl **86**, RbBr **87**, RbI **88**, RbAt **89**; CsF **90**, CsCl **91**, CsBr **92**, CsI **93**, CsAt **94**; FrF **95**, FrCl **96**, FrBr **97**, FrI **98**, FrAt **99**

Рисунок 1. Структура молекул метотрексат-фуллереноловых эндоэдрических конъюгатов

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРОДУКТАХ СГОРАНИЯ СМЕСИ УГЛЕВОДОРОДА С ОРГАНИЧЕСКИМ ОКИСЛИТЕЛЕМ, СОДЕРЖАЩИМ –NO₂ И –NF₂ ГРУППЫ

Дорофеев Е.М., Лемперт Д.Б.

*Институт проблем химической физики РАН, пр-т академика Семенова, 1, г. Черноголовка,
Россия, emdor@icp.ac.ru*

Одним из путей повышения энергетических параметров как твердых, так и жидких топливных композиций может стать частичная замена нитрогрупп в составе окислителя на дифтораминные группы [1].

В настоящей работе проанализирована модельная трехкомпонентная система полиэтилен (ПЭ) + тетранитрометан (C(NO₂)₄ - ТНМ) + тетра(дифторамино)метан (C(NF₂)₄ - ТДФАМ), изучены продукты сгорания и объяснены наблюдаемые закономерности между величиной *Isp* и составом композиции.

Содержание компонентов варьировали в широких пределах: ПЭ от 0 до 22%, содержание ТДФАМ в смешанном окислителе ТДФАМ + ТНМ – от 0 до 100%. Величины *Isp*, температуры в камере сгорания *T_c* (при 40 атм) и на срезе сопла *T_a* (при 1 атм), состав продуктов сгорания рассчитывали с помощью стандартной программы ТЕРРА [2].

Задачей исследования являлось выяснение основных закономерностей, объясняющих, почему при определенных соотношениях компонентов проявляются те или иные критические явления (экстремумы в величинах *Isp*, *T_a*, содержания того или иного компонента в продуктах сгорания при варьировании содержания ПЭ или соотношения компонентов окислителя). Показано, что максимальное значение *Isp* (290.3 с) достигается в композиции 13.5% ПЭ + 52.5% ТДФАМ + 34% ТНМ.

Максимальное значение *Isp* осуществляется именно тогда, когда соблюдаются два условия - равенство грамм-атомных содержаний водорода и фтора, и, одновременно, - углерода и кислорода в элементном составе композиции. Т.е. оптимальный состав скомпонован так, что практически весь водород и фтор на срезе сопла находятся в виде HF, а весь углерод и кислород – в виде CO.

Построена форма поверхности *Isp*=f(ПЭ, ТДФАМ), позволяющая объяснить наблюдаемые явления и создавать рецептуры с наиболее высокими энергетическими характеристиками (см. рис. 1). Прямая (малиновый цвет) соответствует геометрическому месту составов с равными грамм-атомными содержаниями углерода и кислорода. Прямая (красный цвет) - водорода и фтора соответственно. Пересечение этих двух прямых и есть оптимальная композиция. При невозможности создания состава, соответствующего точке пересечения, надо стремиться создавать рецептуру в точках, ближе к какой-либо (лучше, ближайшей) из прямых.

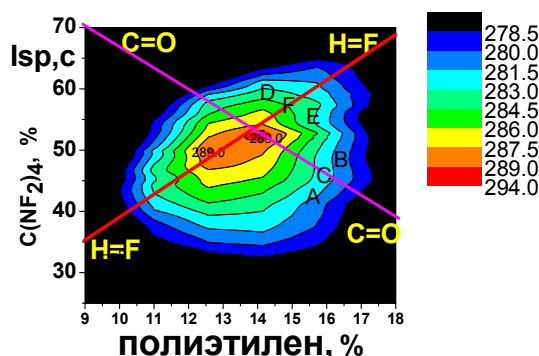


Рис. 1. Величина *Isp* как функция содержания ПЭ и ТДФАМ в системе ПЭ + ТНМ + ТДФАМ

1. Lempert D., Nechiporenko G., Manelis G. Influence of Heat Release Value and Gaseous Combustion Products Content on Energetic Parameters of Solid Composite Propellants // Theory and Practice of Energetic Materials. International Autumn Seminar on Propellants, Explosives and Pyrotechnics. Kunming, Yunnan, China. 2009. V.8. P. 234-243.
2. Trusov B.G. Program System TERRA for Simulation Phase and Thermal Chemical Equilibrium // XIV International Symposium on Chemical Thermodynamics. St. Petersburg, Russia. 2002. P. 483-484.

СОСТАВ ПАРА ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ АЛКИЛИМИДАЗОЛИЯ С ФТОРСОДЕРЖАЩИМИ АНИОНАМИ

Дунаев А.М., Моталов В.Б., Говоров Д.Н., Кудин Л.С.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр. 7, г. Иваново, Россия, amdunaev@ro.ru

Ионные жидкости (ИЖ) на основе алкилимидазолия в последние десятилетия являются объектом пристального внимания ученых благодаря сочетанию уникальных свойств (негорючесть, нетоксичность, высокая тепло- и электропроводность, низкая вязкость и пр.). Испарение большинства представителей этого класса соединений происходит с образованием нейтральных ионных пар «катион-анион», однако отдельные ИЖ имеют более сложный состав пара. В частности, это ИЖ с фторсодержащими анионами BF_4^- и PF_6^- . Целью данной работы явилось установление состава паровой фазы над двумя представителями таких ИЖ - 1-бутил-3-метилимидазолий тетрафтороборат (BMImBF_4) и 1-этил-3-метилимидазолий гексафторфосфат (EMImPF_6).

Исследования проводились с использованием комплексного подхода, включающего масс-спектрометрию Кнудсена, ИК-спектроскопию, ЯМР, ГХМС и квантово-химические расчеты.

В результате масс-спектрометрического исследования ИЖ в интервале температур 468-495 K (EMImPF_6) и 454-515 K (BMImBF_4) наряду с ионом родительского катиона, наиболее характерного для большинства ИЖ, были обнаружены ионы с массовыми числами, превышающими массу катиона. Во-первых, это ионы вида CF^+ , где С – родительский катион, а во-вторых, это ионы, которые можно интерпретировать как результат ионизации илидена – продукта взаимодействия катиона с анионом (Рис. 1).

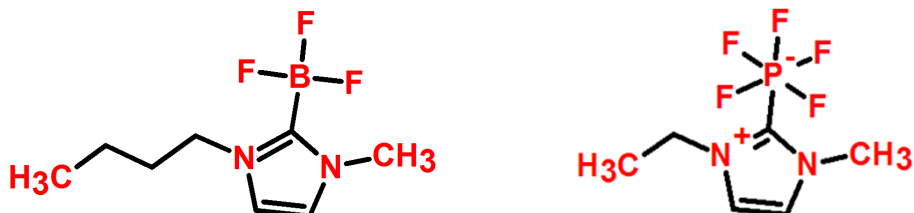


Рисунок 1. Структура молекул илиденов.

Для выявления присутствия илиденов в конденсированной фазе была использована ИК-спектроскопия совместно с ЯМР анализом. Установлено, что следов илидена нет как в исходной ИЖ, так и в остатке ИЖ после проведения масс-спектрометрического анализа. При нагревании вплоть до 70 °С изменений в ЯМР спектрах (^{13}C , ^{15}N , ^1H , ^{11}B) не обнаружено. Это указывает на то, что образование илиденов происходит в поверхностном слое при испарении исходной ИЖ. Для проверки этой гипотезы был собран дистиллят испарившейся ИЖ и проанализирован методом ИК-спектроскопии. В результате были обнаружены пики, отсутствовавшие в исходной ИЖ и отнесенные к илидену.

Для более детальной расшифровки масс-спектров были проведены ГХМС эксперименты на с полярной и неполярной колонками. В первом случае были получены масс-спектры, близкие по составу с масс-спектрами обычных ИЖ. Масс-спектр полученный на неполярной колонке позволил выявить ионы, относящиеся к илидену.

КОНФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ГИДРАЗОНА, ОБРАЗОВАННОГО ПИРИДОКСАЛЬ-5-ФОСФАТОМ И ИЗОНИАЗИДОМ

Погонин А.Е., Гамов Г.А., Завалишин М.Н., Шарнин В.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр. 7,
г. Иваново, Россия, oxt705@isuct.ru

Координационные и биологические свойства гидразонов могут зависеть от конформационных равновесий в растворе, поскольку разные формы вещества могут значительно различаться по величине полной энергии и способности связываться с ионом металла или биомолекулой. Целью настоящей работы являлось изучение различных конформеров гидразона PLP-INH, которые образуются в результате вращения φ_1 , φ_2 , φ_3 (Рис. 1). Рис. 1 также иллюстрирует принцип номенклатуры исследованных конформеров, которые именуются в зависимости от того, где располагаются атомы кислорода O_{12} и O_{27} относительно C_{13} - N_{23} - N_{24} - C_{26} .

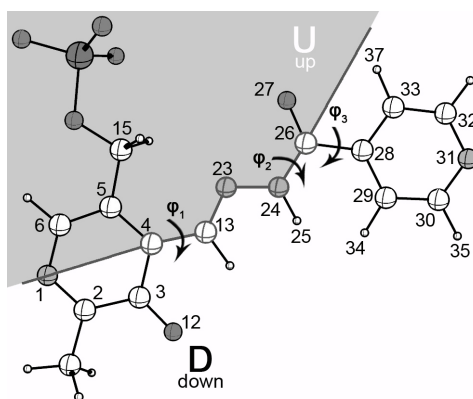


Рисунок 1. Структура $PLP-INH^{3-}$ (конформер DU). Стрелки указывают возможные направления вращения, приводящие к разным конформерам

В результате квантово-химических расчетов (DFT, B3LYP/6-311++G(d,p)) было установлено, что большинство конформеров гидразона PLP-INH, за исключением UD, являются неплоскими из-за стерического отталкивания между атомами водорода метиленовой, метиновой либо -NH- групп. Полная энергия различных форм гидразона убывает в следующем порядке: $DU > DD(-48) > DD(42) > UU > UD$ (Цифры в скобках соответствуют величине двугранного угла N_{23} - C_{13} - C_4 - C_5). Согласно проведенным квантово-химическим расчетам установлено, что конформационные переходы должны быть быстрыми, поскольку наибольшее значение энергии активации не превышает 30 кДж/моль. Конформер, являющийся энергетически наиболее выгодным, не способен к образованию координационных соединений с ионами металлов. Положительное изменение полной энергии между ним и формой, в которой комплексообразование возможно (а именно, UU), должно вносить вклад в изменение термодинамической характеристики комплексообразования. Для гидразона $PLP-INH^{3-}$ и киназы рецепторов, связанных с G-белками был проведен докинг (AutoDock Vina [1]), который показал, что конформация лиганда, связанного с активным сайтом фермента, близка к структуре UU. Однако, по сравнению с конформером UU, она дополнительно искажена, например, величина двугранного угла φ_1 составляет 101.8° .

1. O. Trott, A. J. Olson // J. Computat. Chem., 2010, V. 31, p. 455-461.

Работа выполнена в НИИ термодинамики и кинетики химических процессов ИГХТУ при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-60017) и Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (проект № 14.Z56.18.877-МК)

СТРОЕНИЕ И ДИНАМИКА МОЛЕКУЛ ОКСАЛИЛГАЛОГЕНИДОВ В ВОЗБУЖДЕННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЯХ

Годунов И.А., Яковлев Н.Н., Маслов Д.В., Абраменков А.В., Батаев В.А.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет, Москва, Россия,
godunov.msu@gmail.com*

В докладе представлены результаты совместных расчетно-теоретических и экспериментальных исследований строения и динамики молекул оксалилгалогенидов $(\text{CONal})_2$ в возбужденных электронных состояниях.

Расчеты для молекул $(\text{COF})_2$, $(\text{COF})(\text{COCl})$ и $(\text{COCl})_2$ в низших триплетных (T_1 , T_2) и синглетных (S_1 , S_2) возбужденных состояниях проводились, главным образом, методом CASPT2/сс-pVTZ, для $(\text{COBr})_2$ в тех же состояниях — методом CASPT2/сс-pVTZ-DK. Были определены энергии возбужденных электронных состояний, равновесные геометрические параметры и гармонические колебательные частоты *транс*- и *цис*-конформеров ($d(\text{OCCO}) = 180^\circ$ и 0° , соответственно), а также потенциальные функции внутреннего вращения молекул.

В экспериментальной части работы проводились исследования электронно-колебательных спектров поглощения в газовой фазе. Для молекул $(\text{COF})_2$ и $(\text{COCl})_2$ были получены собственные спектры, в том числе для $T_1 \leftarrow S_0$ и $S_1 \leftarrow S_0$ переходов, — спектры высокого разрешения (S_0 — основное электронное состояние). Для молекул $(\text{COF})(\text{COCl})$ и $(\text{COBr})_2$ анализировались литературные $T_1 \leftarrow S_0$ и $S_1 \leftarrow S_0$ спектры, также высокого разрешения.

Были определены адиабатические энергии T_1 и S_1 электронных состояний *транс*-конформеров (энергии 0_0^0 электронно-колебательных переходов), а также энергии вертикальных переходов *транс*- и «вторых»-конформеров (в S_0 -состоянии *цис*- для $(\text{COF})_2$ и *гош*- для других трех молекул).

Показано, что электронно-колебательные переходы «вторых» конформеров исследованных оксалилгалогенидов существенно смещены в высокочастотную область спектра (и поэтому ранее не были найдены).

Сравнение экспериментальных значений частот *транс*-оксалилгалогенидов в T_1 - и S_1 -состояниях с соответствующими расчетными значениями показало удовлетворительную, в целом, точность расчета.

Для *транс*-конформеров $(\text{COF})_2$ и $(\text{COCl})_2$ были получены и исследованы $S_1 \leftarrow S_0$ спектры возбуждения флуоресценции в сверхзвуковой струе аргона (в этих условиях заселенности уровней энергии вторых конформеров в S_0 -состоянии «вымораживаются»). Найдены некоторые особенности динамики молекул, в настоящее время не имеющие объяснения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 16-03-00794).

1. Godunov I.A., Yakovlev N.N., Bokarev S.I., Abramnikov A.V., Maslov D.V. J. Mol. Spectrosc. (2009) V. 255, P. 39.
2. Bokarev S.I., Pupyshchev V.I., Godunov I.A. J. Mol. Spectrosc. (2009) V. 256, P. 247.
3. Bokarev S.I., Godunov I.A. J. Mol. Spectrosc. (2010) V. 260, P. 50.
4. Godunov I.A., Yakovlev N.N., Maslov D.V., Bokarev S.I. J. Mol. Spectrosc. (2010) V. 260, P. 124.
5. Godunov I.A., Bokarev S.I., Maslov D.V. Struct. Chem. (2011) V. 22, P. 293.
6. Godunov I.A., Bokarev S.I., Maslov D.V., Yakovlev N.N. J. Mol. Spectrosc. (2011) V. 269, P. 201.
7. Maslov D.V., Povedailo V.A., Yakovlev D.L., Godunov I.A. Struct. Chem. (2013) V. 24, P. 1265.

**ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА V-Ti КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ
ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА****Голосная М.Н., Никитина Н.А., Пичугина Д.А., Кузьменко Н.Е.***Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова*

Пропилен является одним из важнейших крупнотоннажных продуктов переработки природного газа и нефтепродуктов. Он выделяется из продуктов крекинга, пиролиза, а также термического и каталитического дегидрирования пропана. Каталитическое дегидрирование пропана является наиболее прямым и селективным путем для получения пропилена. Однако, основной проблемой, ограничивающей промышленное применение этого метода, является необходимость использования высоких температур, поскольку дегидрирование пропана является эндотермической реакцией. Это вызывает интенсивное осаждение кокса и образование нежелательных побочных продуктов, отравляющих катализатор. В связи с этим активно развивается метод окислительного дегидрирования пропана над различными катализаторами [1]. Титан-ванадиевые системы являются хорошо известными катализаторами для широкого спектра окислительных реакций. При исследовании системы V_2O_5/TiO_2 (анатаз) было показано, что катализатор представляет собой сложную динамическую систему, структура которой (геометрическая и, следовательно, электронная) сильно зависит от реакционных условий [2].

Квантово-химические методы нашли широкое применение в изучении механизмов реакций. Они дополняют экспериментальные результаты или вовсе позволяют получить информацию, которая не может быть получена в ходе эксперимента.

Для системы V_2O_5/TiO_2 квантово-химические расчеты показали, что на поверхности катализатора могут одновременно сосуществовать различные структуры, а так же в работах [3,4] указывается на значительное влияние носителя на структуру оксида ванадия. К сожалению, большинство исследований проводилось с использованием упрощенных кластерных моделей, в которых активный центр моделировался в виде одного атома ванадия в кислородном окружении. Для исследования изменения структуры V-содержащих частиц необходимо использовать модели с периодическими граничными условиями.

Таким образом, цель представленной работы заключается в исследовании морфологии и анализа электронного состояния катализаторов V_2O_5/TiO_2 методами квантовой химии в периодическом подходе, в том числе в условиях протекания реакции дегидрирования пропана.

Решение поставленной задачи проводилось с использованием квантово-химического пакета программ Vienna Ab Initio Simulation Package в рамках теории функционала плотности (PBE функционал, базис плоские волны) [5]. Катализатор был представлен как бесконечная структура с периодической симметрией.

На первом этапе работы было проведено моделирование взаимодействия различных форм V_2O_5 (мономерные и полимерные структуры, отдельные кристаллиты) с поверхностью носителя TiO_2 (анатаз).

1. Shee D., Rao T.V.M., Deo G. // Catal.Today. 2006. V. 118. P. 288.
2. Rozanska X., Fortrie R., Sauer J. // J. Am. Chem. Soc. 2014. P. 136.
3. Grybos R., Witko M. // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111 P. 4216.
4. Kaichev V.V., Popova G.Ya., Chesalov Yu.A., Saraev A.A., Zemlyanov D.Y., Beloshapkin S.A., Knop-Gericke A., Schlögl R., Andrushkevich T.V., Bukhtiyarov V.I. // J. Catal. 2014. V. 311 P. 59.
5. G. Kresse and J. Hafner. // Phys. Rev. B. 1993. V. 47 P. 558.

Данная работа выполнена при поддержке проекта РФФИ, грант № 18-33-00431.

ПРИМЕНЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ МЕТОДОВ КВАНТОВОЙ ХИМИИ К ВЫЧИСЛЕНИЮ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ КАТИОНОВ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ СОСТАВА C_nMIm ($n = 2, 4, 6$)

Говоров Д.Н., Кудин Л.С., Дунаев А.М.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр. 7,
г. Иваново, Россия, dishul@icloud.com*

В работе представлены результаты расчета энтальпий образования катионов ионных жидкостей на основе имидазолия: этил- ($EMIm^+$), бутил- ($BMIm^+$) и гексил- ($HMIm^+$) метилимидазолия с применением корреляционно-согласованного композитного подхода ccCA (от англ. correlation-consistent Composite Approach). Метод ccCA [1] включает в себя несколько последовательных стадий, и в них входят: оптимизация структуры и расчет колебательного спектра исследуемого объекта в приближении B3LYP/cc-pVTZ, расчет энергии системы в приближении MP2/CBS с использованием экстраполяционной схемы Питерсона [2], учет энергии корреляции в более высокоуровневом приближении CCSD(T)/cc-pVTZ, а также учет энергии взаимодействия электронов на валентных и нижних подуровнях в приближении MP2. В полной формулировке данный метод включает в себя коррекции на спин-орбитальное взаимодействие и релятивистские эффекты, однако, для большинства органических соединений такими коррекциями можно пренебречь ввиду их малой величины.

Формула расчета энергии данным методом, в результате, записывается в следующем виде:

$$\begin{aligned} E_{ccCA} &= E_{MP2/CBS} + \Delta E_{CC} + \Delta E_{CV} + \Delta E_{SR} + \Delta E_{ZPE} + \Delta E_{SO}; \\ \Delta E_{CC} &= E_{CCSD(T)/cc-pVTZ} - E_{MP2/cc-pVTZ}; \\ \Delta E_{CV} &= E_{MP2/aug-cc-pCVTZ} - E_{MP2/aug-cc-pVTZ}; \\ \Delta E_{SR} &= E_{MP2-DK/cc-pVTZ-DK} - E_{MP2/cc-pVTZ}. \end{aligned}$$

Корреляционно-согласованный композитный метод реализован в общедоступных программах NWChem [3] и GAMESS (US) [4], однако, программные реализации DFT и MP2 методов в данных программах не являются эффективными. Программа Firefly [4, 5] позволяет реализовать данный метод значительно более эффективно с точки зрения скорости проводимых расчетов за счет тщательно оптимизированных алгоритмов DFT и MP2, при этом CCSD(T) стадию расчета можно успешно заменить методом MP4, который также реализован в Firefly достаточно эффективно, и имеет сопоставимую точность в учете энергии корреляции по сравнению с CCSD(T).

Результаты расчетов сопоставлены с результатами, полученными другими методами – метода CBS-QB3, реализованным в программе Gaussian 03 [6], и B3LYP/cc-pVTZ.

1. DeYonker N. J. et al. Towards the intrinsic error of the correlation consistent Composite Approach (ccCA) // Molecular Physics. – 2009. – Т. 107. – №. 8-12. – С. 1107-1121.
 2. Peterson K. A., Woon D. E., Dunning Jr T. H. Benchmark calculations with correlated molecular wave functions. IV. The classical barrier height of the $H^+ H_2 \rightarrow H_2 + H$ reaction // The Journal of chemical physics. – 1994. – Т. 100. – №. 10. – С. 7410-7415.
 3. Valiev M. et al. NWChem: a comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations // Computer Physics Communications. – 2010. – Т. 181. – №. 9. – С. 1477-1489.
 4. Schmidt M. W. et al. General atomic and molecular electronic structure system // Journal of computational chemistry. – 1993. – Т. 14. – №. 11. – С. 1347-1363.
 5. Alex A. Granovsky, Firefly version 8, <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html> (доступно на момент 30.09.2018).
- Frisch M. J. et al. Gaussian 03, revision C. 02. – 2008.

ТЕРМОДИНАМИКА ГЕТЕРОГЕННЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ Al_2O_3 — MgO ПРИ 1900 К

Грибченкова Н.А.¹, Сморгчов К.Г.¹, Колмаков А.Г.², Алиханян А.С.¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский просп., 31,
г. Москва, Россия, gribchenkova@igic.ras.ru

²Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Ленинский просп., 49,
г. Москва, Россия

Эффузионным методом Кнудсена в сочетании с масс-спектральным анализом газовой фазы были исследованы гетерогенные равновесия в системе Al_2O_3 — MgO . Установлено, что равновесный пар над системой состоит из продуктов испарения MgO . Инконгруэнтное парообразование протекает во всем диапазоне составов системы. По данным изотермических экспериментов при 1900 К построено принципиальное p - x -сечение фазовой диаграммы системы (рис. 1).

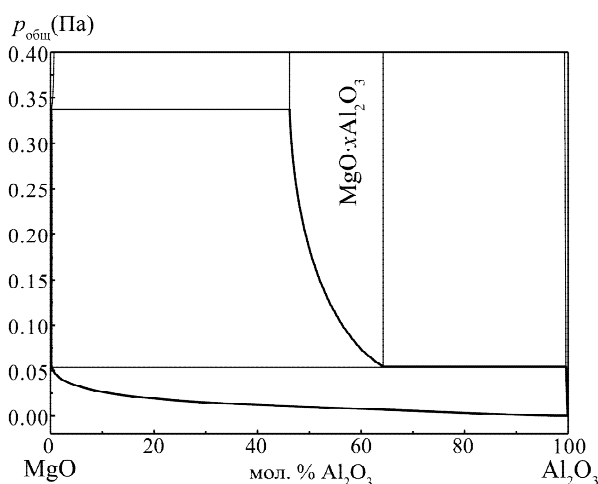


Рисунок 1. Схематическое p - x -сечение фазовой диаграммы системы Al_2O_3 — MgO при 1900 К.

При 1900 К в конденсированной фазе в равновесии с α - Al_2O_3 находится шпинель состава $\text{MgAl}_2\text{O}_4 \cdot 0.793\text{Al}_2\text{O}_3$ [1]. На основании полученных величин парциальных давлений была вычислена активность компонента MgO в шпинели (0.053 ± 0.012) и определена энергия Гиббса образования $\text{MgAl}_2\text{O}_4 \cdot 0.793\text{Al}_2\text{O}_3$ из оксидов (-46.5 ± 3.2 кДж/моль). По третьему закону термодинамики была рассчитана величина энтальпии образования $\text{MgAl}_2\text{O}_4 \cdot 0.793\text{Al}_2\text{O}_3$ из оксидов 15.2 ± 15.2 кДж·моль⁻¹ при 1900 К. При расчете энтропии данной реакции, образование нестехиометрической шпинели рассматривали как комбинацию реакций, в том числе взаимное растворение стехиометрической шпинели MgAl_2O_4 и изоструктурного γ - Al_2O_3 . Изменение энтропии в реакции растворения считали конфигурационным. Была использована модель регулярного раствора применительно к тетраэдрической и октаэдрической подрешеткам шпинели. Степень инверсии MgAl_2O_4 (0.35) была получена экстраполяцией данных [2] к 1900 К. Суммарная величина энтропии реакции образования нестехиометрической шпинели из оксидов составила 32.5 ± 7.8 Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

В результате была получена стандартная энтальпия образования шпинели $\Delta_f H^\circ(\text{MgAl}_2\text{O}_4 \cdot 0.793\text{Al}_2\text{O}_3, \text{ст.}, 1900 \text{ К}) = -3728.0 \pm 15.3$ Дж·моль⁻¹.

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Работа поддержана РФФИ (грант 16-08-00815 А).

1. K. Fujii, T. Nagasaka, M. Hino // *ISIJ Int.*, 2000, V. 40, p. 1059–1066.
2. S.A.T. Redfern, R.J. Harrison, H.S.C. O'Neill, D.R.R. Wood // *Am. Mineral.*, 1999, V. 84, p. 299–310.

АНАЛИЗ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ КАРБИНОПОДОБНОЙ УГЛЕРОДНОЙ ПЛЕНКИ, СИНТЕЗИРОВАННОЙ ИМПУЛЬСНО-ПЛАЗМЕННЫМ МЕТОДОМ

Иваненко И.П.¹, Краснощеков С.В.², Павликов А.В.¹

¹МГУ имени М.В. Ломоносова, Физический факультет,
Ленинские горы 1-2, г. Москва, Россия, ivanenko@physics.msu.ru

²МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы 1-3, г. Москва, Россия

Одной из перспективных форм углеродных материалов является карбиноподобная углеродная пленка [1]. Актуальность исследований указанных материалов подтверждается рядом научных работ, проведенных за последние несколько лет как зарубежными [2-4], так и отечественными группами [5,6].

В представленной работе изучались углеродные пленки, синтезированные методом низкотемпературной импульсной ионно-стимулированной плазменной технологии [7]. Полученные пленки состоят из цепочек атомов углерода, ориентированных перпендикулярно поверхности металлической подложки. Описанная структура и электрические свойства этих пленок ранее изучались в работе [8].

Целью данной работы являлись интерпретация ИК и КР спектров синтезированных пленок путем сравнения экспериментальных и расчетных спектров, а так же учет влияния на смещение основных пиков примесей кислорода и азота, что ранее не исследовалось [9,10]. Средняя толщина конденсированных пленок на подложке составила 100 нм.

Получены и проанализированы экспериментальные ИК и КР спектры карбино-подобных углеродных пленок. Проведено теоретическое моделирование спектров гармонических колебаний полиина ($-C\equiv C-$)_n и кумуленовых ($=C=$)_n связей между атомами углерода. Определены характеристические частоты, а также проведено моделирование с участием атомов азота и кислорода.

Терминальные группы, а также примесные атомы моделировались атомами водорода [2], после чего была произведена их частичная замена на кислород и азот с учетом экспериментальных данных, полученных нами с помощью РФЭС.

1. V. G. Babaev, M. B. Guseva, N. D. Novikov, V. V. Khvostov and P. Flood, Carbon Material with a Highly Ordered Linear-Chain Structure. In: Polyynes Synthesis, Properties and Application, Ed. by F. Cataldo, CRC Press, Boca Raton, 2006, pp. 219-252.
2. Alberto Milani, Matteo Tommasini, Valeria Russo, Andrea Li Bassi, Andrea Lucotti, Franco Cataldo and Carlo S. Casari // Beilstein J. Nanotechnol., 2015, V. 6, p. 480-491.
3. Carlo S. Casari and Alberto Milani // MRS Communications, 2018, V. 8, p. 207-219.
4. W. A. Chalifoux and R. R. Tykwinski // Nat. Chem., 2010, V. 2, p. 967-971.
5. E.A. Buntov, A.F. Zatsepin, M.B. Guseva and Yu.S. Ponosov // Carbon, 2017, V. 117, p. 271-278.
6. C. H. Wong, X. Lei, E. A. Buntov, A. F. Zatsepin // Braz. J. Phys., 2018, DOI 10.1007/s13538-018-0601-9.
7. Patent US6.355.350.B1, Tetracarbon 2002.
8. Бабаев В.Г., Гусева М.Б., Савченко Н.Ф., Новиков Н.Д., Хвостов В.В., Флад П. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2004, № 3, с. 16-27.
9. Иваненко И.П., Краснощеков С.В., Павликов А.В. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2018, № 6, С. 54-59.
10. Иваненко И.П., Краснощеков С.В., Павликов А.В. // Физика и техника полупроводников, 2018, Т. 52, С. 768-774.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ Gd(III) СО СТЕАРАТ-АНИОНОМ И БЕТА-ДИКЕТОНАМИ

Иванин С.Н., Бузько В.Ю., Панюшкин В.Т.

*Кубанский государственный университет, Ставропольская 149, г. Краснодар, Россия,
rups96@mail.ru*

Пленки Ленгмюра-Блоджет на основе металлокомплексов иона Gd(III) являются перспективными структурами для гибкой тонкопленочной спинтроники. Комплексные соединения β -дикетонатных комплексов лантаноидов являются высокоустойчивыми для УФ-излучения материалами. Были синтезированы и исследованы магнитные свойства гетеролигандных металлокомплексов иона Gd(III) со стеарат-анионом и бета-дикетонами (пентан-2,4-дион, 1,3-дифенил-1,3-пропандион, 1-фенил-1,3-бутандион, 4,4,4-трифтор-1-фенил-1,3-бутандион). Обнаружено, что по данным метода ЭПР/ФМР в X-диапазоне магнитная проницаемость полученных комплексов отличается в 1,77 раза, а расщепление между верхним и нижним магнитным энергетическим уровнем отличается в 1,17 раза. При этом комплексы Gd(III) со стеарат-анионом и 1,3-дифенил-1,3-пропандион и 1-фенил-1,3-бутандионом показывают выраженный спектр ФМР.

Нами было осуществлено молекулярное моделирование модельных гетеролигандных комплексов иона Gd(III) в восьмикоординированном состоянии с двумя стеарат-анионами и молекулами исследуемых дикетонов методами молекулярной механики с силовым полем MM+ и методом теории функционала плотности в приближении локального функционала плотности SVWN5 с дубль-зета базисными наборами для валентных электронов и псевдопотенциалом SDD. Была проведена оптимизация геометрии металлокомплексов без каких либо ограничений по симметрии.

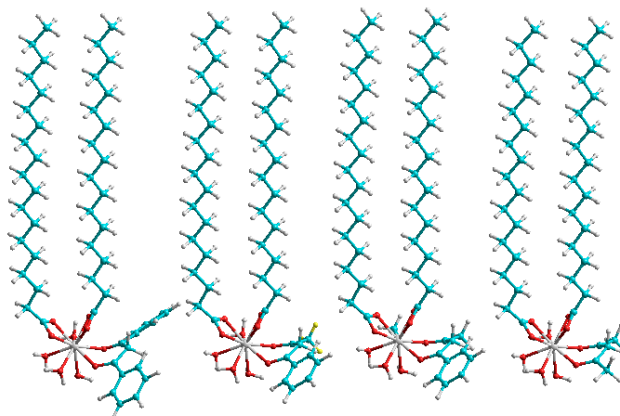


Рисунок 1. Структуры модельных гетеролигандных комплексов иона Gd(III) в с двумя стеарат-анионами и молекулами исследуемых дикетонов

Согласно проведенным расчетам, как по методу молекулярной механики, так и по методу теории функционала плотности для комплексов Gd(III) с различными дикетонами наблюдается заметное искажение координационного полиэдра из-за удлинений некоторых связей Gd-O с молекулами воды и уменьшения длин связей Gd-O с кетогруппами дикетонов. При сравнении данных ФМР и выполненных расчетов можно сделать, вывод, что степень искажения координационного полиэдра для исследованных металлокомплексов Gd(III) коррелирует с расщеплением магнитных уровней иона Gd(III).

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕОМЕТРИИ И ЭНЕРГИИ СВЯЗЫВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ТРИАДЫ СИЛИКАТЕИНА- α С МОЛЕКУЛОЙ ОРТОКРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ

Изотова Е.Д., Багаева Т.В.¹

¹*Институт фундаментальной медицины и биологии, КФУ, Казань, Россия,
izotova.e.d@gmail.com*

В промышленности для производства кремнийорганических соединений требуется высокая температура и давление [1], в то же время живые организмы способны образовывать опало подобные кремниевые структуры из гидратированного кремнезема при нормальных условиях окружающей среды [2]. Одним из ключевых ферментов, участвующих в конденсации кремнезема, у губок, является силикатеин- α , каталитическая триада представлена: Gln 19, Ser 25 и His 163. Однако остается до конца не ясным начальный этап конденсации кремниевых кислот [3].

В данной работе исследуется пространственная геометрия и энергетика комплекса [каталитическая триада — субстрат]. Каталитическая триада получена из белковой базы данных (код 2VHS) [2] силикатеина- α подобного белка. Субстрат - молекула H_4SiO_4 . Все расчеты проводились методом теории функционала плотности с использованием функционала X3LYP [4] в валентно расщепленном базисе 6-311+G(d,p)/6-31G(d), с использованием программного пакета PC-GAMESS [5], эффекты растворителя учитывались с помощью модели поляризуемого континуума [6].

По степени протонированию азота имидазольного кольца His и вращению вокруг связи $\text{C}^\alpha\text{—C}^\beta$ было сконструировано 8 конфигураций каталитической триады.

Наименьшей энергией связывания обладает полностью депротонированная форма (N_3 ближе к субстрату) с энергией связывания в -32.82 ккал/моль. В случае если протонирован только N_3 , при этом N_1 расположен ближе к субстрату, отмечается самое энергетически не выгодное положение с энергией -12.32 ккал/моль. Среди всех конфигураций не является стационарным полностью протонированное состояние имидазольного кольца, в котором ближе к субстрату N_3 имидазольного кольца, поскольку в ходе оптимизации, происходит поворот кольца вокруг связи $\text{C}^\alpha\text{—C}^\beta$.

По данным литературы и по полученным результатам следует, что предпочтительными конфигурациями для начала протекания ферментативной реакции могут быть частично депротонированное имидазольное кольцо по N_1 или N_3 положению, в котором N_3 обращен к субстрату.

1. Brinker C. J., Scherrer G.W. // Academic Press: New York, 1990, p. 462.
2. Michael Fairhead, Kenneth A. Johnson, Thomas Kowatz, Stephen A. McMahon, Lester G. Carter, Muse Oke, Huanting Liu, James H. Naismith, Christopher F. van der Walle // Chemical Communications, 2008, p. 1765–1767.
3. Xiaohong Wang, Heinz C. Schroder, Werner E.G. Muller // Trends in Biotechnology, 2014, V. 32, №. 9, p. 441-447.
4. Xu, X. & Goddard III, W. A. // PNAS, 2004, V. 101, p. 2673-2677, doi: 10.1073/pnas.0308730100.
5. Mark S. Gordon and Michael W. Schmidt // Theory and Applications of Computational Chemistry: the first forty years, 2005, p. 1167-1189.
6. S.Miertuš, E.Scrocco, J.Tomasi // Chemical Physics, 1981, V. 55, p. 117-129.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ПРОИЗВОДНЫХ 1,2,4-ТРИАЗОЛА И 1,2,4-ТРИАЗИНА НА ИХ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ УДЕРЖИВАНИЕ**Карасева И.Н., Курбатова С.В.**

*Самарский национальный исследовательский университет
им. академика С.П. Королева,
ул. Академика Павлова 1, г. Самара, Россия, irkaraseva@inbox.ru*

Производные 1,2,4-триазины и 1,2,4-триазола, обладающие противомикробной, фунгицидной, противоопухолевой и многими другими видами биологической активности, представляют значительный интерес в качестве моделей при решении проблемы установления количественных соотношений между структурой и хроматографическим удерживанием (QSRR). Объектами нашего исследования явились 16 впервые синтезированных производных 1,2,4-триазола и 1,2,4-триазины, в молекулах которых присутствуют по два азотсодержащих фрагмента с различным сочетанием имидазольного или бензимидазольного, триазольного или триазинового остатков и, таким образом, 5 или 6 атомов азота, оказывающих существенное взаимное влияние внутри единой ароматической и общей молекулярной систем. Из рассчитанных нами с помощью программ Gaussian 09, CrystalExplorer, Rdkit и Wiener Index Calculator значений физико-химических и топологических характеристик гетероциклов следует широкий диапазон изменения этих величин, что, в свою очередь, приводит к существенному разнообразию сорбционных характеристик, определенных нами для условий обращено-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии на неполярных сорбентах (октадецилсиликагель (ОДС), сверхсшитый полистирол (ССПС), пористый графитированный углерод (ПГУ)). Наблюдаемая симбатность в изменении фактора удерживания, липофильности и поляризуемости молекул во всем ряду исследованных соединений вне зависимости от того, являются ли они производными триазола или триазины, свидетельствует о преобладании дисперсионных взаимодействий с сорбентом. В то же время существенное возрастание сорбционных характеристик некоторых гетероциклов при сорбции на ССПС по сравнению с ОДС, вероятно, является результатом специфических π -взаимодействий поверхности сорбента с молекулами сорбатов, имеющими свободные электронные пары, d -орбитали или ароматические фрагменты.

Установлена, кроме того, существенная роль стереохимии молекул сорбатов при сорбции на плоской поверхности ПГУ. Присутствие гетероатомов и введение заместителей в гетероароматический цикл приводит к некоторой потере симметричности как в распределении π -электронной плотности, так и в геометрическом строении молекул производных исследованных гетероциклов. На основании рассчитанных нами значений торсионных углов между углеводородными радикалами и основным гетероциклическим фрагментом молекул можно заключить, что значительная сорбция некоторых гетероциклов на поверхности ПГУ обусловлена планарностью молекул этих анализов, приводящей к более тесному контакту с плоской поверхностью ПГУ.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания по гранту № 4.5883.2017/8.9.

**ТЕРМОДИНАМИКА ПАРООБРАЗОВАНИЯ
ФЕНАНТРОЛИНОВОГО КОМПЛЕКСА ПИВАЛАТА КАДМИЯ $\text{Cd}_2\text{Piv}_4\text{Phen}_2$**

**Д. Б. Каюмова¹, И. П. Малкерова¹, С.Н. Мамонтова², Н.Н. Камкин²,
М. А. Шмелев¹, А. А. Сидоров¹, А. С. Алиханян¹**

¹ *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки. Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии наук (ИОНХ РАН), Россия, Москва, Ленинский пр-т, 31*

² *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования. Московский Государственный Педагогический Университет, Россия, Москва, ул. Кибальчича, д. 6, к. 1*
e-mail: dkayumova@gmail.com

Оксид кадмия весьма перспективен для создания аналитических приборов, сенсоров, транзисторов, эмиссионных дисплеев и др. Для получения функциональных пленочных материалов на его основе можно использовать метод химического парофазного осаждения (CVD) с применением в качестве прекурсоров летучих комплексных соединений, например, пивалатов. В предварительном исследовании пивалата кадмия с полимерным строением было показано, что процесс его парообразования сопровождается полным термическим разложением. Для исключения процессов полимеризации конденсированной фазы и улучшения летучести комплекса координационная сфера кадмия была насыщена дополнительным лигандом - *о*-фенантролином $\text{Cd}_2\text{Piv}_4\text{Phen}_2$.

Термодинамику и механизм парообразования фенантролинового комплекса кадмия исследовали эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом состава газовой фазы на приборе МС 1301 в интервале температур 450–520 К. В работе использовали молибденовые ячейки Кнудсена с отношением площади испарения к площади эффузии ~600. Температуру измеряли Pt/Pt-Rh термопарой и поддерживали постоянной с точностью $\pm 1^\circ$.

Анализ масс-спектра позволил заключить, что насыщенный пар над фенантролиновым комплексом пивалата кадмия состоит в основном из мономерных $\text{CdPiv}_2\text{Phen}$ и незначительного количества димерных молекул $\text{Cd}_2\text{Piv}_4\text{Phen}_2$. Исследуемый комплекс сублимирует конгруэнтно, что подтверждается постоянством интенсивностей ионных токов и отсутствием нелетучего остатка в эффузионной камере в конце эксперимента.

Исследованием температурных зависимостей интенсивностей ионных токов I_{Phen^+} , I_{CdPhen^+} , $I_{\text{CdPivPhen}^+}$ по уравнению Клаузиуса–Клапейрона методом наименьших квадратов была рассчитана энтальпия сублимации комплекса кадмия. Значения энтальпии, найденные по разным ионам, хорошо согласуются друг с другом, что свидетельствует об одном молекулярном источнике их происхождения - $\text{CdPiv}_2\text{Phen}$. Среднее значение энтальпии сублимации фенантролинового комплекса кадмия составило $\Delta_s H_{298}^\circ = 186,9 \pm 4,6$ кДж/моль.

Найденные в данной работе термодинамические характеристики фенантролинового комплекса кадмия позволяют использовать его в качестве прекурсора в методе CVD для получения оксидных покрытий или нанокристаллических пленок.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ НИТРАТОВ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ

Храпковский Г.М.¹, Чачков Д.В.^{2,3}, Гарифзянова Г.Г.¹, Д.Л. Егоров¹, А.Г. Шамов¹

¹ Казанский национальный исследовательский технологический университет, К.Маркса, 68, г. Казань, Россия, nikol_ek@mail.ru

² Межведомственный суперкомпьютерный центр Российской академии наук (Казанский филиал), Лобачевского, 2/31, г. Казань, Россия, de2005c@gmail.com

³ Казанский (Приволжский) федеральный университет, Кремлевская, 18, г. Казань, Россия, de2005c@gmail.com

С использованием различных методов функционала плотности, а также многошагового неэмпирического метода G4 определены геометрические параметры, энтальпии образования и энергии диссоциации связи O–NO₂ в моонитратах, динитратах и тринитратах глицерина в газообразном состоянии. Данные о расчетных значениях энтальпий образования и энергий диссоциации, определенные для оптимальных конформаций соединений и радикалов представлены в табл. 1 и 2. Наиболее надежными нам представляются оценки методов G4 и wB97X/Def2TZVPP, которые хорошо согласующиеся с экспериментальными данными по кинетике термического разложения в газообразном состоянии [1, 2].

Таблица 1. Энтальпии образования исходных соединений, ккал/моль

	B3LYP/ 6-31G(d)	B3LYP/ 6-31+G(2df,p)	B98/ 6-31G(d)	B3PW91/ 6-31G(d)	wB97X/ Def2TZVPP	G4
1-моонитрат глицерина	-99.94	-108.87	-102.94	-107.11	-115.41	-117.95
2-моонитрат глицерина	-98.72	-107.45	-101.73	-105.77	-114.01	-116.72
1,2-динитрат глицерина	-82.88	-87.47	-86.77	-92.97	-95.81	-95.46
1,3-динитрат глицерина	-84.33	-89.12	-88.23	-94.44	-97.33	-96.54
1,2,3-тринитрат глицерина	-65.8	-66.09	-70.47	-78.74	-75.94	-72.74

Таблица 2. Энергии диссоциации D(O–NO₂), ккал/моль

	B3LYP/ 6-31G(d)	B3LYP/ 6-31+G(2df,p)	B98/ 6-31G(d)	B3PW91/ 6-31G(d)	wB97x/ def2tzvpp	G4
1-моонитрат глицерина	35.17	33.16	37.14	36.89	38.04	39.55
2-моонитрат глицерина	33.52	31.76	35.28	35.15	37.91	40.29
1,2-динитрат глицерина (отрыв 1)	34.36	32.54	36.25	36.07	37.16	37.86
1,2-динитрат глицерина (отрыв 2)	33.99	32.06	35.82	35.67	37.5	38.62
1,3-динитрат глицерина (отрыв 1)	34.08	32.64	36.1	35.78	37.32	38.19
1,3-динитрат глицерина (отрыв 3)	33.99	32.05	35.92	35.68	36.81	37.36
1,2,3-тринитрат глицерина (отрыв 1)	33.16	31.51	35.01	34.78	36.01	35.99
1,2,3-тринитрат глицерина (отрыв 2)	34.71	32.76	36.53	36.31	37.53	37.89
1,2,3-тринитрат глицерина (отрыв 3)	34.11	32.42	35.96	35.79	36.86	36.68

1. Коваленко В.И., Марченко Г.Н., Храпковский Г.М., Шамов А.Г. Строение, синтез и термическое разложение нитратов целлюлозы. М.: КДУ. 2012. 396 с.
2. Лурье Б.А., Светлов Б.С. // Кинетика и катализ, 1994, Т. 35, №2, С. 165-175.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ВЗАИМОСВЯЗИ КЛЮЧЕВЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В АКТИВНЫХ ЦЕНТРАХ ФЕРМЕНТОВ И МАКРОСПИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИ ГИДРОЛИЗЕ ЦЕФАЛОСПОРИНОВЫХ АНТИБИОТИКОВ МЕТАЛЛО- β -ЛАКТАМАЗОЙ

Хренова М.Г.^{1,2}, Кривицкая А.В.³, Цирельсон В.Г.³

¹МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия, khrenova.maria@gmail.com

²ФИЦ Биотехнологии РАН, г. Москва, Россия

³РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва, Россия

В докладе рассматривается перспективность совместного применения комбинированного метода квантовой механики/молекулярной механики (КМ/ММ) и квантово-топологической теории атомных и молекулярных взаимодействий для решения биохимических задач на примере анализа реакционной способности родственных соединений цефалоспоринового ряда в активном центре металло- β -лактамазы из бактерии *Stenotrophomonas maltophilia*. Выбранные соединения характеризуются каталитическими константами k_{cat} стационарной кинетики Михаэлиса-Ментен, различающимися в пределах двух порядков, что соответствует различиям в энергии барьеров менее 3 ккал/моль. Предлагаемый подход делится на два этапа (Рис. 1). Первоначально проводится изучение модельной системы, включающей фермент-субстратный комплекс, сольватированный молекулами воды, с описанием активного центра в рамках теории функционала электронной плотности в орбитальном приближении Кона-Шэма. Остальная часть системы описывается в рамках молекулярной механики. Далее проводится анализ электронной плотности (ЭП) в критических точках связей в стационарных точках на поверхности потенциальной энергии в рамках квантово-топологической теории. Такой подход позволяет перейти на новый уровень описания: анализируется не полная энергия, как брутто характеристика системы, а индивидуальные атомные взаимодействия в активном центре, описываемые количественно с помощью дескрипторов на основе электронной плотности. Мы демонстрируем, что такой подход позволяет надежно ранжировать родственные соединения по слабо различающемуся макроскопическому параметру k_{cat} .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 18-74-10056).

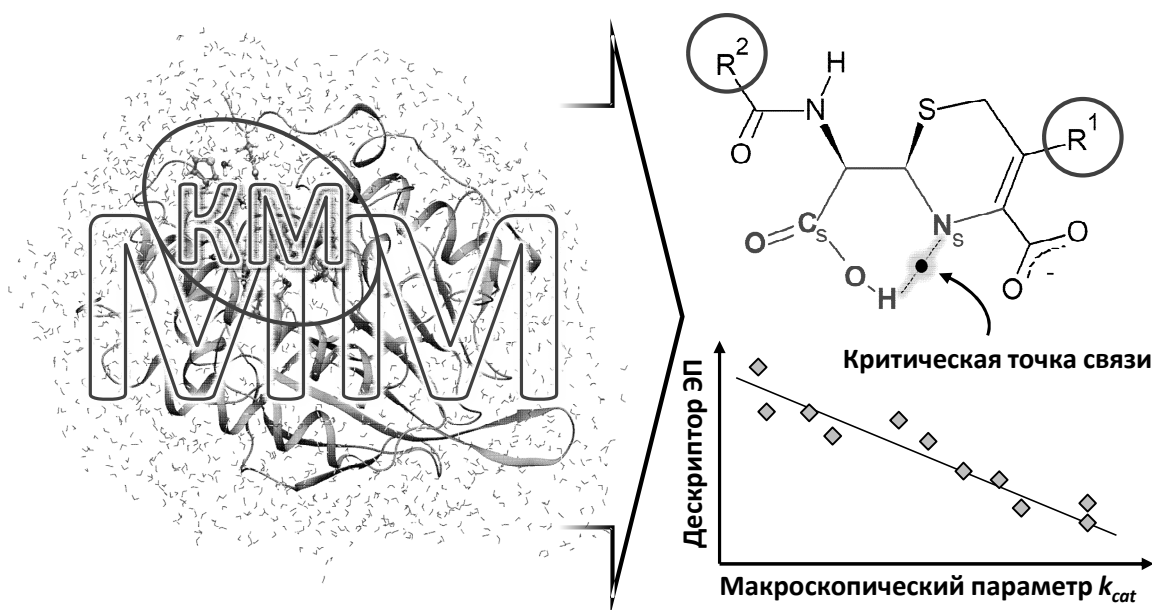


Рисунок 1. Ранжирование родственных реакций, основанное на описании стационарных точек на поверхности потенциальной энергии методом КМ/ММ с последующим анализом деталей электронной плотности в активном центре

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ 2-ГИДРОКСИТИОБЕНЗАМИДА И СТРЕПТОЦИДА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

И. Н. Колесникова, А. Н. Рыков, И. Ф. Шишков.*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет, Ленинские горы, д. 1, стр.3. Москва, Россия. i_n_kolesnikova@mail.ru*

2-Гидрокситиобензамид является аналогом молекулы салициламида – болеутоляющего, жаропонижающего и противовоспалительного средства, в котором атом кислорода замещен на атом серы. Структура 2-гидрокситиобензамида была исследована методом газовой и электронографии и квантовой химии. Квантово-химические расчеты предсказывают наличие четырех конформеров, в трех из которых присутствует внутримолекулярная водородная связь. Наиболее устойчивым является конформер, стабилизированный внутримолекулярной связью Н...S; доля остальных конформеров составляет менее 1%. Геометрические параметры наиболее устойчивого конформера были определены экспериментально. Установлено, что длина связи C=S в молекуле 2-гидрокситиобензамида (1.669 Å) на ~0.03 Å больше, чем в молекуле тиобензамида (1.641 Å) [1], а длина связи C–O (1.342 Å), на ~0.04 Å меньше, чем в молекуле фенола (1.380 Å [2]), эти результаты могут быть связаны с наличием в молекуле 2-гидрокситиобензамида внутримолекулярной водородной связи. Выявлены различия в длинах связей C=S, C–N и N–H, а также в значении диэдрического угла между тиаамидной группой и плоскостью ароматического кольца для газовой и кристаллической фазы [3], которые можно объяснить образованием в кристалле межмолекулярных водородных связей.

4-Аминобензолсульфонамид (белый стрептоцид) – один из первых представителей химиотерапевтических средств группы сульфаниламидов, обладающий широким спектром противомикробного действия. Методами квантовой химии показано, что за счет вращения двух аминогрупп в молекуле 4-аминобензолсульфонамида возможно существование четырех конформаций, две из которых являются преобладающими. Длины связей в молекуле 4-аминобензолсульфонамида, полученные различными методами, отличаются в пределах 0.02 Å. Выявлены различия в длинах связей S=O и C–N для газовой и кристаллической фазы.

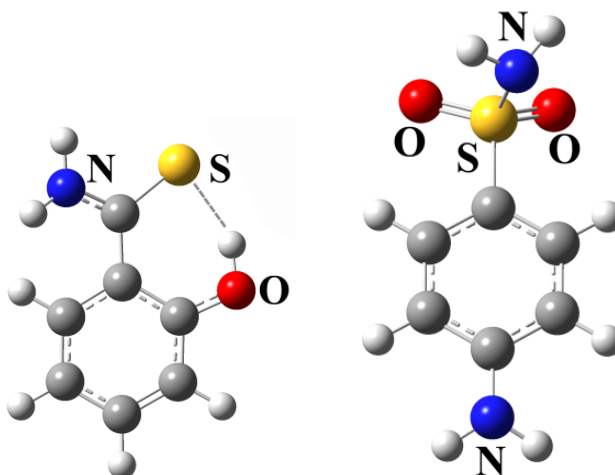


Рисунок 1. Структура 2-гидрокситиобензамида и стрептоцида

1. Kolesnikova I. N., Putkov A. E., Rykov Anatolii N., Shishkov I. F. // Journal of Molecular Structure, 2018, v. 1161, p. 76-82.
- Portalone G., Schultz G., Domenicano A., Hargittai I. // Chemical Physics Letters, 1992, v. 197 (4-5), p. 482–488.
- Pertlik F. // Monatshefte für Chemie, 1990, v. 121, p. 129- 139.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ мол_а № 18-33-00546\18.

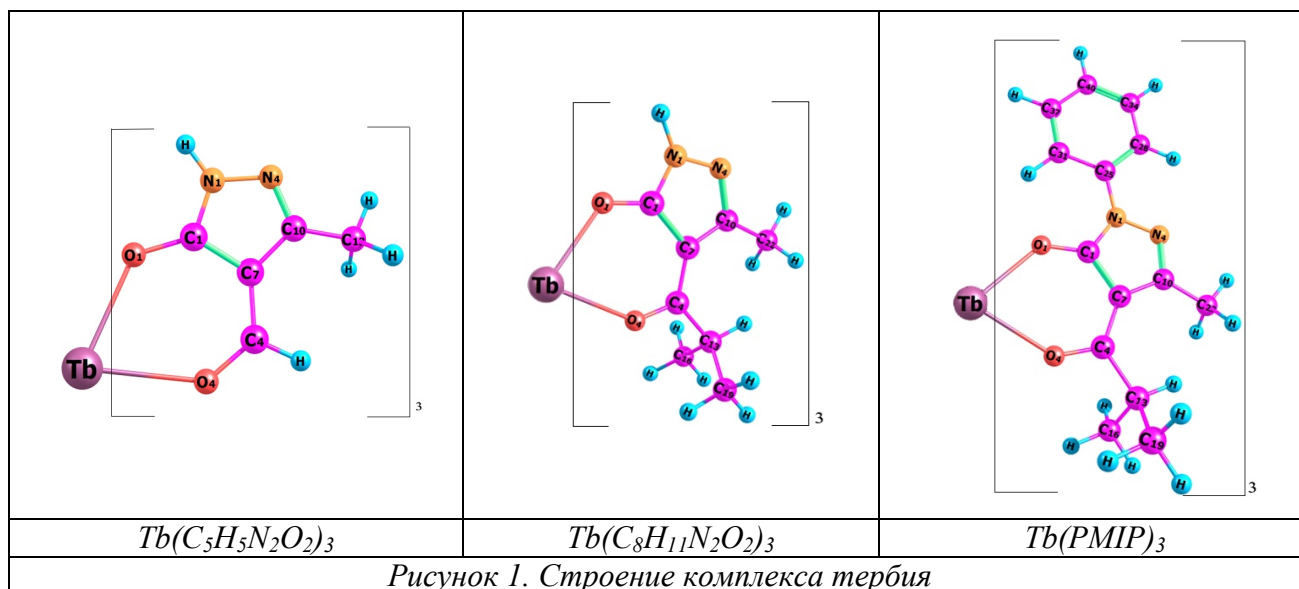
ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ПИРАЗОЛОНАТНОГО КОМПЛЕКСА ТЕРБИЯ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ DFT РАСЧЕТОВ

Королькова К.А., Белова Н.В., Пименов О.А.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр. 7,
г. Иваново, Россия, korolksu37@gmail.com*

Целью данной работы является установление строения свободной молекулы 1-фенил-3-метил-4-изобутирил-5-пиразолонатного (PMIP) комплекса тербия с помощью квантово-химических расчетов, а также исследование влияния природы заместителей на геометрическое строение данной молекулы. Согласно масс-спектральным исследованиям [1], насыщенные пары над твёрдым пиразолонатом тербия состоят из молекул Tb(PMIP)₃.

Все расчеты выполнены в приближении теории функционала электронной плотности (вариант PBE0). Для учёта скалярных релятивистских эффектов электронные оболочки $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^8$ атома тербия были включены в эффективный остоновый псевдопотенциал, внешние оболочки $5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$ описывались базисным набором (8s7p6d3f2g/6s5p5d3f2g). Для атомов пиразолонатного лиганда O, C, N, H использовались базисные наборы Sapporo-TZP-2012.



В ходе работы проведены расчеты трис-комплекса тербия Tb(PMIP)₃, а также ряда модельных комплексов этой молекулы без заместителей, согласно которым равновесные геометрии всех трех модельных комплексов обладают симметрией C₃. Для незамещенного комплекса Tb(C₅H₅N₂O₂)₃, оптимизированного в рамках группы симметрии C_{3v}, установлено наличие мнимой частоты.

Установлено, что при переходе от незамещенного комплекса Tb(C₅H₅N₂O₂)₃ к молекуле Tb(PMIP)₃ происходит сокращение расстояний Tb–O и уменьшение угла ∠O₄–M–O₁, при этом в хелатном фрагменте лиганда расстояния $r(C_1-C_7)$ и $r(C_4-C_7)$ увеличиваются.

1. Lazarev, N. M.; Bessonova, Yu. A.; Petrov, B. I.; Abakumov, G. A.; Bochkarev, L. N.; Safronova, A. V.; Arapova, A. V.; Krasnov, A. V.; Girichev, G. V.; Thermodynamic Characteristics of Neodymium and Terbium Pyrazolonate Complexes, Russian journal of coordination chemistry, **2014**, 40, 179 – 183.

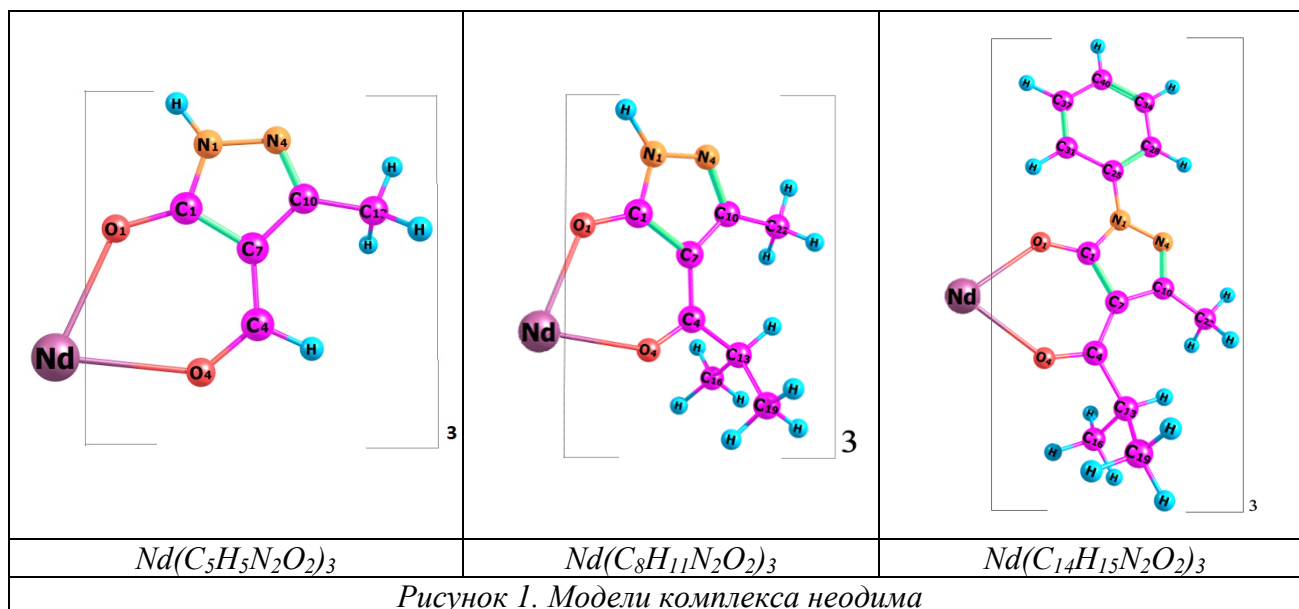
ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ПИРАЗОЛОНАТНОГО КОМПЛЕКСА НЕОДИМА ПО РЕЗУЛЬТАТАМ DFT РАСЧЕТОВ

Котова В.Е., Белова Н.В., Пименов О.А.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр. 7,
г. Иваново, Россия, vitalia.kotova@gmail.com*

Целью настоящего исследования является установление строения свободной молекулы 1-фенил-3-метил-4-изобутирил-5-пиразолонатного (PMIP) комплекса неодима методами квантово-химических расчетов и установления влияния природы заместителей на строение координационной полости данной молекулы. Согласно масс-спектральным исследованиям [1], насыщенные пары над твердым пиразолонатом неодима состоят из молекул $\text{Nd}(\text{PMIP})_3$.

Все расчеты выполнены в приближении теории функционала электронной плотности (вариант PBE0). Для учёта скалярных релятивистских эффектов электронные оболочки $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^3$ атома неодима были включены в эффективный остоный псевдопотенциал, внешние оболочки $5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$ описывались базисным набором (8s7p6d3f2g/6s5p5d3f2g). Для атомов пиразолонатного лиганда O, C, N, H использовались базисные наборы Sapporo-TZP-2012.



Были проведены расчеты непосредственно трис-комплекса неодима $\text{Nd}(\text{PMIP})_3$, а также модельных комплексов этой молекулы без заместителей (рис.1.). Согласно расчетам равновесные геометрии всех трех модельных комплексов обладают симметрией C_3 . Следует отметить, что при оптимизации геометрии незамещенного комплекса $\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2)_3$ в рамках симметрии C_{3v} установлено наличие мнимой частоты.

При анализе полученных параметров установлено, что при переходе от незамещенного комплекса $\text{Nd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2)_3$ к молекуле $\text{Nd}(\text{PMIP})_3$ происходит сокращение расстояний Nd–O и уменьшение угла $\angle \text{O}_4\text{–M–O}_1$, при этом в хелатном фрагменте лиганда расстояния $r(\text{C}_1\text{–C}_7)$ и $r(\text{C}_4\text{–C}_7)$ увеличиваются.

1. Lazarev, N. M.; Bessonova, Yu. A.; Petrov, B. I.; Abakumov, G. A.; Bochkarev, L. N.; Safronova, A. V.; Arapova, A. V.; Krasnov, A. V.; Girichev, G. V.; Thermodynamic Characteristics of Neodymium and Terbium Pyrazolonate Complexes, Russian journal of coordination chemistry, **2014**, 40, 179 – 183.

ДИАБАТИЧЕСКОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ КАК АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ МЕТОД ОПИСАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ СОСТОЯНИЙ ОДНОЙ СИММЕТРИИ

Козлов С.В.

Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы д1, стр3, г. Москва, Россия, sevlakoz@phys.chem.msu.ru

Прецизионное описание энергетических и радиационных характеристик электронновозбуждённых состояний невозможно без учёта внутримолекулярных взаимодействий. Вследствие высокой плотности электронных термов в ряде случаев оказываются значимыми взаимовозмущения состояний одной пространственной и спиновой симметрии, что в адиабатическом приближении приводит к непересечению функций потенциальной энергии. Радиальный матричный элемент взаимодействия (т.н. R-coupling) в этом случае имеет, как правило, форму, близкую к лоренцовой, что создаёт дополнительные трудности при решении обратной спектроскопической задачи. Альтернативным подходом для описания взаимодействующих состояний является диабатическое приближение, в рамках которого взаимодействие описывается матричным элементом электростатического взаимодействия, характеризующимся гладкой зависимостью от межъядерного расстояния[1].

В данной работе рассмотрены взаимодействующие комплексы состояний одной симметрии: $2\sim 3^3\Sigma^+$ молекулы KCs, $3\sim 4^1\Sigma^+$ молекулы NaRb и $1\sim 2^1\Pi$ молекулы KRb. Для данных молекул в рамках высокоточного неэмпирического расчёта рассчитаны функции потенциальной энергии, электронные дипольные моменты переходов и матричные элементы неадиабатического взаимодействия в адиабатическом приближении. Для трансформации функций в диабатическое представление использовано унитарное преобразование, параметры которого также вычислены из первых принципов. Установлено, что диабатическое представление позволяет получить функции потенциальной энергии, а также собственные и переходные матричные элементы, характеризующиеся более гладкой зависимостью от межъядерного расстояния. Продемонстрирована эффективность данного подхода для решения обратной спектроскопической задачи для систем сильно взаимодействующих состояний.

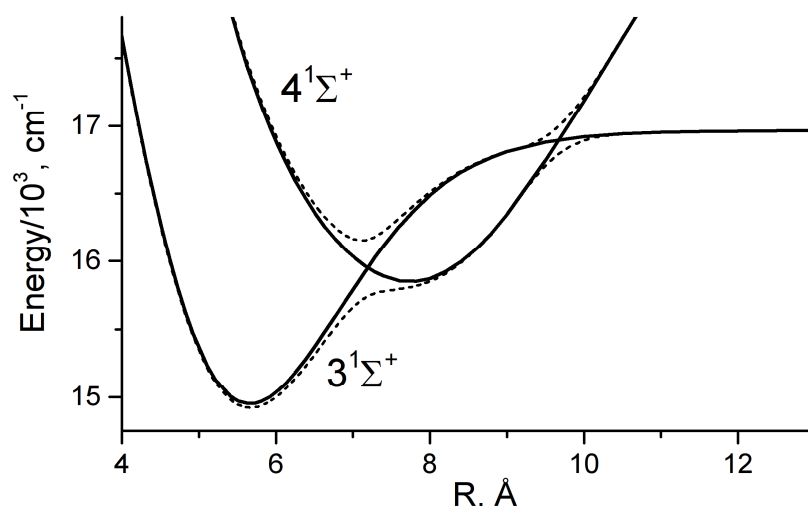


Рисунок 1. Функции потенциальной энергии для 3 и $4^1\Sigma^+$ состояний молекулы NaRb в адиабатическом (пунктирная кривая) и диабатическом (сплошная кривая) представлениях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант РФФИ 16-03-00529).

1. Lefebvre-Brion H. and Field R.W., The Spectra and Dynamics of Diatomic Molecules: Revised and Enlarged Edition, Academic Press, 2004

АВТОМАТИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ИОНИЗАЦИИ МОЛЕКУЛ ЭЛЕКТРОНАМИ ДЛЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЙ УСТАНОВКИ ПРИ ПОМОЩИ ПРОГРАММИРУЕМОГО ИСТОЧНИКА ПИТАНИЯ

Краилов А.А., Дунаев А.М., Кудин Л.С.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр. 7,
г. Иваново, Россия, bookcopy2014@yandex.ru*

В целях изучения вещества масс – спектрометрическим методом нередко используют ионизацию молекул с помощью термокатода. Для стабильной ионизации ток эмиссии (поток эмитируемых катодом электронов) необходимо сохранять постоянным. Этого можно добиться с помощью автоматизированной системы регулирования тока накала катода. В рамках данной работы было получено несколько моделей подобной системы. В качестве регулируемой величины был выбран ток накала катода, а в качестве зависимой – его температура. В таблице 1 сведены все данные, полученные при анализе моделей.

Таблица 1. Входные параметры моделей и результаты экспериментальных измерений

№ п/п	h , А	τ , с	$T_{\min}$, mV	$T_{\max}$, mV	Y_1 , с	Y_2 , с	T_1 , min	T_2 , min	X , mV	X , %	S
1	0.003	200	3.9	4.1	10	30	4	5	4.4	10	+
2	0.003	200	3.95	4.05	10	30	6.5	----	4.5	12.5	–
3	0.005	200	3.9	4.1	10	30	3.5	----	4.7	17.5	–
4	0.001	200	3.9	4.1	10	30	15	0	4.25	6.25	+
5	0.003	500	3.9	4.1	10	30	7.3	1.7	4.25	6.25	+
6	0.003	700	3.9	4.1	10	30	9.2	1.7	4.3	7.5	+

В качестве критериев рассматривались следующие параметры: h – шаг (А), с которым изменяется сила тока в цепи; τ – промежуток времени (мс), необходимый для оптимизации показаний; $T_{\min}/T_{\max}$ – нижняя/верхняя граница интервала температуры (mV), в который должно попадать значение температуры катода; Y_1/Y_2 – длительность действия (с) краткосрочного и долгосрочного возмущения соответственно; T_1 – промежуток времени, за который система нагревается до нужной температуры; T_2 – промежуток времени, за который система приходит к стабильному состоянию; X – температура (mV) максимального перегрева системы; X (%) – максимальный перегрев системы в процентном соотношении; S – факт того, что система пришла (+) или не пришла (–) в состояние равновесия.

После тщательного анализа всех моделей была определена наиболее оптимальная (модель №5), т.к. в ней время стабилизации и перерегулирование является наименьшим, и система не выходит из состояния равновесия.

СОПОСТАВЛЕНИЕ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ЧАСТОТ, РАССЧИТАННЫХ МЕТОДАМИ ОПЕРАТОРНОЙ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ ВАН ФЛЕКА И КОЛЕБАТЕЛЬНОГО САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ

Краснощеков С.В.¹

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы, 3-1, г. Москва, Россия, sergeyk@phys.chem.msu.ru

Традиционный матричный вариационный метод расчета колебательных и колебательно-вращательных спектров молекул имеет серьезные ограничения в силу экспоненциального роста числа базисных функций при увеличении числа атомов. Одной из альтернатив указанного метода является численно-аналитическая операторная колебательная теория возмущений Ван Флека (Canonical Van Vleck Perturbation Theory, CVPT), реализованная во втором (CVPT2) и четвертом порядках (CVPT4) [1]. На примере ряда дигалогензамещенных производных метана ранее было показано, что получаемые с помощью CVPT4 величины фундаментальных частот хорошо коррелируют с результатами, получаемыми вариационным методом [2].

Интересной альтернативой обоим вышеуказанным методам является метод колебательного самосогласованного поля (VSCF) [3], который обычно используется в сочетании с дальнейшим уточнением результатов с помощью теории возмущений Релея-Шредингера в высоких порядках с последующим ресуммированием расходящихся рядов (VSCF/MPn) [4], либо с помощью решения дополнительной вариационной задачи в базе виртуальных функций (VSCF/VCI).

В настоящей работе было проведено сравнение величин теоретических фундаментальных колебательных частот формальдегида ($\text{H}_2\text{C}=\text{O}$), рассчитанных с помощью теории возмущений Ван Флека (CVPT2, CVPT4), а также методом VSCF/VCI с использованием квартичного и секстичного силовых полей в нормальных координатах, полученных гибридным квантово-механическим методом MP2/aug-cc-pVTZ & CCSD(T)/cc-pVQZ (см. табл. 1). Показано, что метод VSCF/VCI при использовании секстичного силового поля обеспечивает высокую степень численного совпадения результатов с методом CVPT4.

Таблица 1. Фундаментальные колебательные частоты формальдегида (cm^{-1}), полученные методами CVPT2/CVPT4 и VSCF/VCI с использованием квартичного и секстичного поля

	CVPT2, квартич.	CVPT4, секстич. (1)	VSCF/VCI квартич.	VSCF/VCI секстич. (2)	Ошибка, (1) – (2)	Экспери- мент
$\nu_1 (A_1)$	2788.8989	2783.2001	2794.6005	2782.3723	-0.8278	2782.4569
$\nu_2 (A_1)$	1751.7444	1751.9143	1751.9771	1751.9396	0.0253	1746.0089
$\nu_3 (A_1)$	1505.1533	1504.0975	1501.6795	1504.0116	-0.0859	1500.1747
$\nu_4 (B_1)$	1173.7119	1172.5293	1168.1437	1172.4348	-0.0945	1167.2563
$\nu_5 (B_2)$	2851.8342	2844.1602	2852.5475	2844.1539	-0.0063	2843.3256
$\nu_6 (B_2)$	1252.4369	1251.4909	1248.4647	1251.4847	-0.0062	1249.0947

1. Sergey V. Krasnoshchekov, Elena V. Isayeva and Nikolay F. Stepanov // J. Phys. Chem. A, 2012, V. 116, p. 3691-3709.
- Sergey V. Krasnoshchekov, Roman S. Schutski, Norman C. Craig, Marat Sibaeve and Deborah L. Crittenden // J. Chem. Phys., 2018, V. 148, p. 084102(1)-084102(13).
- Robert B. Gerber and Mark A. Ratner // Adv. Chem. Phys., 1988, V. 70, p. 97-132.
- Andrey N. Duchko and Alexander D. Bykov // J. Chem. Phys., 2015, V. 143, p. 154102(1)-154102(11).

РАСЧЕТ АНГАРМОНИЧЕСКИХ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛЫ ДИБОРАНА МЕТОДОМ ОПЕРАТОРНОЙ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ ЧЕТВЕРТОГО ПОРЯДКА

Краснощеков С.В.¹

¹*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы, 3-1, г. Москва, Россия, sergeyk@phys.chem.msu.ru*

Восьмиатомная молекула диборана (B_2H_6) (см. рис. 1) представляет значительный теоретический интерес ввиду ее необычной электронной структуры и наличия сильных колебательных резонансных взаимодействий. Ее ангармонические колебательные состояния изучались различными методами, в том числе с помощью теории возмущений второго порядка (VPT2) и матричным вариационным методом [1,2].

Численно-аналитическая операторная реализация канонической колебательной теории возмущений Ван Флека (Canonical Van Vleck Perturbation Theory, CVPT) позволяет расширить обычные границы второго порядка (CVPT2) до четвертого (CVPT4) и более высоких порядков, в зависимости от размера молекулы [3].

На примере пяти- и шестиатомных молекул (дигалогенметаны и 1,1-дифторэтилен) было показано [4,5], что поправки в четвертом порядке могут иметь порядок нескольких обратных сантиметров и должны быть учтены в прецизионных расчетах, использующих высококачественные теоретические силовые поля.

В настоящей работе на основе гибридного квантово-механического секстичного силового поля MP2/aug-cc-pVTZ (ангармоническая часть) + CCSD(T)/aug-cc-pVQZ (гармоническая часть) с помощью операторной теории возмущений четвертого порядка (CVPT4) были рассчитаны колебательные состояния восьмиатомных молекул $^{11}B_2H_6$ и $^{10}B_2H_6$. Достигнута хорошая точность ($\sim 5 \text{ см}^{-1}$) теоретического предсказания фундаментальных частот, охарактеризованы колебательные резонансы, показана важность учета поправок четвертого порядка и продемонстрирован систематический характер ошибок в использованном квантовомеханическом силовом поле.

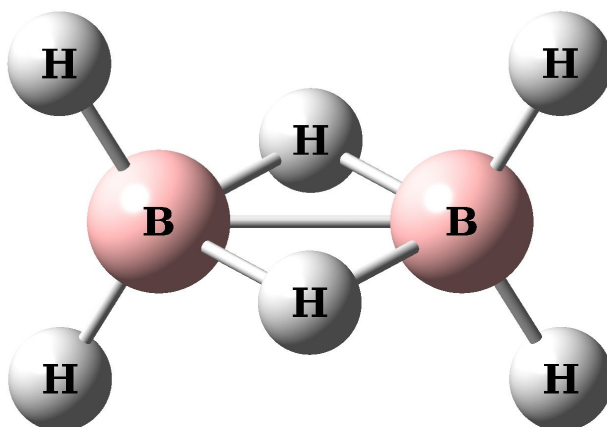


Рисунок 1. Структура молекулы диборана

1. John F. Stanton and Jürgen Gauss // J. Chem. Phys., 1998, V. 108, p. 9218-9220.
- Didier Begue, Claude Pouchan, Jean-Claude Guillemin, Abdessamad Benidar // Theor. Chem. Acc., 2012, V. 131, p. 1122(1-11).
- Sergey V. Krasnoshchekov, Elena V. Isayeva and Nikolay F. Stepanov // J. Phys. Chem. A, 2012, V. 116, p. 3691-3709.
- Sergey V. Krasnoshchekov, Norman C. Craig, Nikolay F. Stepanov // J. Phys. Chem. A, 2013, V. 117, p. 3041-3056.
- Sergey V. Krasnoshchekov, Roman S. Schutski, Norman C. Craig, Marat Sibaeve and Deborah L. Crittenden // J. Chem. Phys., 2018, V. 148, p. 084102(1-13).

**ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ РАСЧЕТОВ АНГАРМОНИЧЕСКИХ
КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ
С ПОМОЩЬЮ ЧИСЛЕННО-АНАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАЛИЗАЦИИ
ОПЕРАТОРНОЙ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ ВАН ФЛЕКА**

Краснощеков С.В.¹, Степанов Н.Ф.¹

¹*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы, 3-1, г. Москва, Россия, sergeyk@phys.chem.msu.ru*

Программный пакет ANCO (Analysis of Normal Coordinates), позволяющий проводить расчеты ангармонических колебаний многоатомных молекул с помощью ряда современных методов, является развитием ранних версий, созданных в '80е-'90е годы 20го века [1].

Помимо расчетов в рамках традиционного *GF*-метода Ельяшевича-Вильсона решения прямой колебательной задачи для многоатомной молекулы во внутренних координатах, пакет ANCO реализует как традиционный подход к решению ангармонической задачи – колебательную теорию возмущений второго порядка (VPT2), так и оригинальную технику численно-аналитического решения колебательного уравнения Шредингера на основе операторной теории возмущений Ван Флека (Canonical Van Vleck Perturbation Theory, CVPT) второго, четвертого (до восьмиатомных молекул) и более высоких порядков (для малых молекул) [2-4]. Реализация CVPT основана на представлении вторичного квантования колебательного гамильтониана Ватсона, эффективного решения коммутаторных уравнений и техники аналитического манипулирования с операторными полиномами с числом слагаемых до сотен тысяч. Данный подход успешно решает проблему колебательных резонансов, учитываемых путем решения дополнительной вариационной задачи в малом базисе. Имеется возможность ангармонического расчета вероятностей переходов в спектрах ИК и КР.

Пертурбативный подход дополнен методом колебательного самосогласованного поля (VSCF) с уточнением результатов на основе теории возмущений Мёллера-Плессета в высоких порядках (VMP n), либо решением дополнительной вариационной задачи в базисе виртуальных функций (VSCF/VCI). Программный пакет ANCO имеет файловый интерфейс с программой Gaussian, позволяющий эффективно рассчитывать квартичные и секстичные поля в нормальных координатах в режиме распараллеливания.

Эффективность теоретических методов и алгоритмических решений, реализованных в программе ANCO, продемонстрирована на примере расчета малых [5], средних (урацил) [6] и больших молекул (порфин) [7]. Выбранная методология решения задачи сопоставлена с альтернативной реализацией колебательной теории возмущений четвертого порядка [8].

1. Краснощеков С.В., Абраменков А.В., Панченко Ю.Н. // ЖФХ, 1997, Т. 71, С. 497-501.
Sergey V. Krasnoshchekov, Elena V. Isayeva and Nikolay F. Stepanov // J. Phys. Chem. A, 2012, V. 116, p. 3691-3709.
- Sergey V. Krasnoshchekov, Elena V. Isayeva and Nikolay F. Stepanov // J. Chem. Phys., 2014, V. 141, p. 234114(1-16).
- Sergey V. Krasnoshchekov and Nikolay F. Stepanov // J. Chem. Phys., 2013, V. 139, p. 184101(1-16).
- Sergey V. Krasnoshchekov, Norman C. Craig and Nikolay F. Stepanov // J. Phys. Chem. A, 2013, V. 117, p. 3041-3056.
- Sergey V. Krasnoshchekov, Natalja Vogt and Nikolay F. Stepanov // J. Phys. Chem. A, 2015, V. 119, p. 6723–6737.
- Sergey V. Krasnoshchekov and Nikolay F. Stepanov // J. Phys. Chem. A, 2015, V. 119, p. 1616-1627.
- Justin Z. Gong, Devin A. Matthews, P. Bryan Changala and John F. Stanton // J. Chem. Phys., 2018, V. 149, p. 114102(1-11).

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ DFT-ДЕСКРИПТОРЫ
МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ****Крылов Е.Н.¹, Вирзум Л.В.²**¹ *Ивановский государственный университет, г. Иваново, ул. Ермака, 39, Россия,
enk2000S@yandex.ru*² *Ивановская государственная сельскохозяйственная академия им. Д.К.Беляева, г. Иваново,
ул. Советская, 45*

Для исследования взаимодействия химических структур в последние два десятилетия используется теория [1], основанная на достижениях DFT в сочетании с количественной теорией ЖМКО [2]. В основе лежит расчет квантово-химических параметров, представляющих собой частные производные от энергии как функции числа электронов, получаемые решением уравнений Кона-Шэма и превращаемые в аналитически вычисляемые выражения методом конечных разностей [3]. **Эти параметры коррелируют с различными параметрами межмолекулярных взаимодействий, в частности, с позиционной и субстратной селективностью химических реакций и эффектами сольватации.** К числу таких глобальных параметров (относящихся ко всей молекуле в целом) относятся электронный химический потенциал (μ), жесткость (η), электрофильность (ω) [3] и их локальные (относящиеся к центрам взаимодействий) анаморфозы [4]. К последним относится также молекулярный электростатический потенциал в его локальной форме атомного потенциала [5] и функция Фукуи (FF). В частности, локальная электрофильность, иначе – электроёмкость - $\omega(\text{лок})$ - есть характеристика реакционного центра, равная $\omega(\text{лок}) = FF \cdot \omega$. Здесь $\mu = 0.5 \cdot [E(\text{HOMO}) + E(\text{LUMO})]$, $\eta = 0.5 \cdot [E(\text{LUMO}) - E(\text{HOMO})]$, $\omega = 0.5 \cdot \mu^2 / \eta$, $E(\text{HOMO})$ – энергия ВЗМО, $E(\text{LUMO})$ – энергия НСМО. Данный подход на основе квантово-химических DFT-индексов реакционной способности был использован нами при анализе реакционной способности тетразапорфина при бромировании [6], кислотной диссоциации ароматических сульфокислот [7], полиметилбензолов в реакции ароматического бромирования [8], при диагностике механизма ароматического гидрохлорирования [9]. Обзоры по приложениям этого подхода к другим реакциям и взаимодействиям см. [1, 3, 4, 5, 10].

1. Concepts and methods in modern theoretical chemistry. / Ghosh S.K., Chattaraj P.K. Eds. 2013. N.-Y.: CRC Press. 2013. 450 p.
2. Geerlings P., De Proft F., Langenaeker W. // Chem. Rev. 2003. V. **103**. N 5. P. 1793 – 1873.
3. A matter of density. Exploring the electron density concept in the chemistry, biological and materials sciences. / Sukumar N, Ed. Hoboken: J.Wiley and Sons Inc. 2013. 318 p.
4. Theoretical aspects of chemical reactivity. / Toro-Labbe A., Ed. Amsterdam: Elsevier. 2007. 321 p.
5. Politzer P., Murray J.S. Molecular electrostatic potentials. / Ghosh S.K., Chattaraj P.K., Eds. N.-Y.: CRC Press. 2013. 450 p.
6. Ишуткина М.В., Хелевина О.Г., Крылов Е.Н., Александровский В.В., Койфман О.И. // ЖОрХ. 2015. Т. **51**. Вып. 11. С. 1681 – 1687.
7. Крылов Е.Н., Груздев М.С., Вирзум Л.В. // Бутлеровские сообщения. 2015. Т. **42**. Вып. 6. 117 – 123.
8. Белякова М.В., Зубанова Е.А., Крылов Е.Н. // Известия вуз. Химия и хим. технология. 2013. Т. **56**. №11. С. 23 - 28.
9. Груздев М.С., Вирзум Л.В., Крылов Е.Н. // Бутлеровские сообщения. 2015, Т. **41**. Вып. 2. С. 115 – 120.
10. Крылов Е.Н. // Вестник Ивановского государственного университета, 2014. С. 39 – 53.

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ СУБЛИМАЦИИ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА

Кудин Л.С., Дунаев А.М., Моталов В.Б., Михеев Е.Н.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр. 7, г. Иваново, Россия, lkudin@yandex.ru

В докладе представлены результаты масс-спектрометрического исследования термодинамики сублимации тетрафенилпорфирина (ТРП). Образцы ТРП испарялись из молибденовой ячейки с отношением площади испарения к площади эффузионного отверстия не менее 400. В масс-спектре ионизации продуктов испарения электронами ($E_i = 40$ эВ) основными пиками являются молекулярный ион с $m/z = 614$ (100) и двухзарядный молекулярный ион с $m/z = 307$ (13) с относительными интенсивностями, приведенными в скобках. Измерены энергии появления ионов, соответственно, равные 8.2 ± 0.5 и 20.8 ± 0.5 эВ и температурные зависимости ионных токов в интервале 490–615 К. По стандартной масс-спектрометрической методике с использованием результатов измерения давления, насыщенного пара эффузионным методом Кнудсена при $T = 615$ К ($p = 1,26$ Па) и $T = 629$ К ($p = 2,20$ Па) ионные токи конвертированы в давления пара, температурная зависимость которого вместе с литературными данными представлены на рисунке.

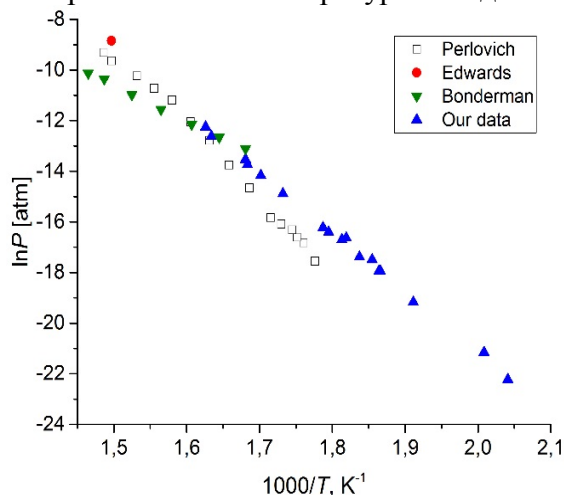


Рисунок 1. Температурная зависимость давления насыщенного пара ТРП

Обработки экспериментальных данных по давлению пара проведена в рамках методик второго и третьего законов термодинамики. Рассчитанные термодинамические параметры сублимации приведены в таблице. Все вычисления по третьему закону выполнены с использованием единого набора термодинамических функций. Анализ полученных результатов позволяет рекомендовать в качестве энтальпии сублимации ТРП величину $\Delta_s H^\circ(298) = 225 \pm 30$ кДж·моль⁻¹.

Таблица 1. Результаты обработки по II (*) и III (**) законам термодинамики

ΔT , К	$\langle T \rangle$, К	$\Delta_s H^\circ(T)^*$	$\Delta_s H^\circ(298)^*$	$\Delta_s H^\circ(298)^{**}$	$\Delta_s S^\circ(T)^*$	$\Delta_s S^\circ(T)^{**}$	Литература
		кДж·моль ⁻¹			Дж·(моль·К) ⁻¹		
490-615	549	195±2	204±2	222±60	214±4	248±60	наши
675–591	633	111±2	122±2	228±60	87±3	244±60	[1]
	668	146	158	223±60			[2]
563-673	673	240±7	250±7	227±60	282±10	243±60	[3]
543–675	550	171±2	184±2				[4]
626–707	667	142±3	153±3				[5]
618–665	642	160±3	171±3				[6]

1. D. Bonderman et al., J. Chem. Eng. Data, 1970, V. 15, p. 396–400.
2. Edwards et al., J. of mol. spectroscopy, 1971, V. 38, p. 16–32.
3. G.L. Perlovich et al., J. of Porphyrins and Phthalocyanines, 2000, V. 4, p. 699–706.
4. L.A. Torres et al. J. Chem. Thermodynamics, 2002, V. 34, p. 293–302.
5. A. Stefanov et al. J Chem. Phys. 2004, V. 121, p. 6935–6940.
6. S. Deachapunya et al., J. Chem. Phys. – 2007. – V. 126, p. 164304-1–164304-7.

МОДЕЛИРОВАНИЕ КВАЗИЗАМКНУТЫХ ЦИКЛОВ ОПТИЧЕСКИХ ПЕРЕХОДОВ В МОЛЕКУЛАХ СОЕДИНЕНИЙ ТЯЖЁЛЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Кудрин А.В.¹, Зайцевский А.В.^{1,2}, Исаев Т.А.²

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы 1,
Москва, Россия, kuav14@mail.ru

²НИЦ "Курчатовский Институт" - ПИЯФ, Орлова Роца 1, Гатчина, Россия

Прямое лазерное охлаждение молекул, содержащих тяжёлые атомы, является на сегодняшний день очень перспективной техникой, способной, в том числе, кардинально увеличить чувствительность молекулярных экспериментов по поиску Новой физики за пределами Стандартной модели. Лазерно-охлаждаемые молекулы с закрытыми электронными оболочками имеют ряд дополнительных преимуществ по сравнению с широко используемыми в лазерном охлаждении молекулами-радикалами. Первой подобной предложенной системой была молекула TlF [1,2]. Однако, основными ограничениями для её практического охлаждения являются неудобно большие энергии возбуждений подходящих для охлаждения электронных состояний.

Трёхатомные молекулы имеют ряд преимуществ по сравнению с двухатомными для высокопрецизионной спектроскопии [3]. В работе [3] нами была предложена молекула TlCN в качестве перспективного кандидата для лазерного охлаждения и поиска Новой физики.

Изучены основное и набор низших возбуждённых состояний молекулы TlCN. Результаты были получены в рамках релятивистского метода связанных кластеров (RCC) программно реализованного в пакете DIRAC17 [4]. Релятивистские эффекты учитывались применением двухкомпонентного согласованного по форме псевдопотенциала [5]. Для построения поверхности потенциальной энергии основного состояния применялся вариант RCC с включением одно-, двух- и трёхкратных возбуждений в кластерный оператор (RCCSD(T)). Энергии возбуждений как функции геометрических параметров были получены методом RCCSD в пространстве Фока (сектор 1h1p). Подавление численных неустойчивостей, связанных с наличием вторгающихся состояний, было достигнуто при помощи приёма сдвига энергетических знаменателей с последующей экстраполяцией к нулевому сдвигу [6].

Установлено, что молекула TlCN линейна во всех изученных состояниях. В соответствии с выдвинутыми ранее предположениями, энергии электронных возбуждений заметно ниже, чем в молекуле-аналоге - TlF. Вместе с тем значительное изменение равновесного расстояния Tl-CN при электронном возбуждении указывает на принципиальную трудность построения замкнутого оптического цикла. Гипотетически остается возможность создания схемы охлаждения с перекачивающим лазером.

1. Hunter L. R., S. K. Peck, A. S. Greenspon, S. Saad Alam, and D. DeMille // Phys. Rev. A. 2012. V. 85. No. 1. P. 012511.
2. E. B. Norrgard, E. R. Edwards, D. J. McCarron, M. H. Steinecker, D. DeMille, Shah Saad Alam, S. K. Peck, N. S. Wadia, and L. R. Hunter // Phys. Rev. A. 2017. V. 95. No. 6. P. 062506.
3. Isaev T. A., Zaitsevskii A. V., Eliav E. // J. Phys. B: Atomic, Molecular and Optical Physics. 2017. V. 50. No. 22. P. 225101.
4. L. Visscher, H. J. Aa. Jensen, R. Bast, and T. Saue, with contributions from V. Bakken, K. G. Dyall et al., <http://www.diracprogram.org>
5. N. S. Mosyagin, A.V. Titiov, A.N. Petrov, T. A. Isaev, A. V. Zaitsevskii et al., <http://www.qchem.pnpi.spb.ru/recp>
6. A. Zaitsevskii, E. Eliav // Int. J. Quantum Chem., 2018. In press.

ИЗМЕНЕНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СТРУКТУРЫ И ЭНЕРГИИ ДИАЛАНИНА ПРИ ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ДИМЕРОМ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ

Курбатова М.С.¹, Баранников В.П.¹, Гиричева Н.И.²

¹Институт химии растворов им Г.А. Крестова Российской академии наук, г. Иваново, Россия, msk@isc-ras.ru

²Ивановский государственный университет, г. Иваново, Россия

В настоящей работе методом DFT/B97D/6-311++G(2d,2p) выполнено квантово-химическое моделирование комплекса, образованного цвиттер-ионом дипептида α -Ala- α -Ala и димером додецилсульфата натрия SDS (см. рис. 1). Для учета сольватационных эффектов использована модель предельной поляризации Томаса – PCM.

При внедрении α -аланил- α -аланина между двумя молекулами SDS возникают значительные деформации пространственной структуры цвиттер-иона. Так, например, изменяется планарность пептидной связи. В изолированном α -Ala- α -Ala угол NHCO равен 177.4 град., а в структуре дипептида, взятой из комплекса, его значение составило 172.6 град. Помимо этого, меняется и значение дипольного момента μ с 26.7 до 27.3 Д. По схеме NPA, реализованной в рамках NBO-анализа распределения электронной плотности, были определены заряды на атомах. В случае с NHCO-связью, наблюдается существенное уменьшение величины заряда на водороде (от 0.427 до 0.409) и азоте (от -0.586 до -0.567). В группе CH [COO⁻] значение атомного заряда возрастает от 0.210 до 0.222 для водорода и от -0.124 до -0.133 для углерода. Для α -Ala- α -Ala, участвующем в образовании комплекса с димером SDS, разница между энергиями граничных орбиталей составила 3.91 эВ, в то время как в свободном диаланине - 4.13 эВ. Несмотря на заметные изменения геометрии дипептида, его полная электронная энергия в комплексе изменилась на 2.78 ккал/моль. Это указывает на высокую способность α -аланил- α -аланина изменять конформационное состояние в зависимости от окружения.

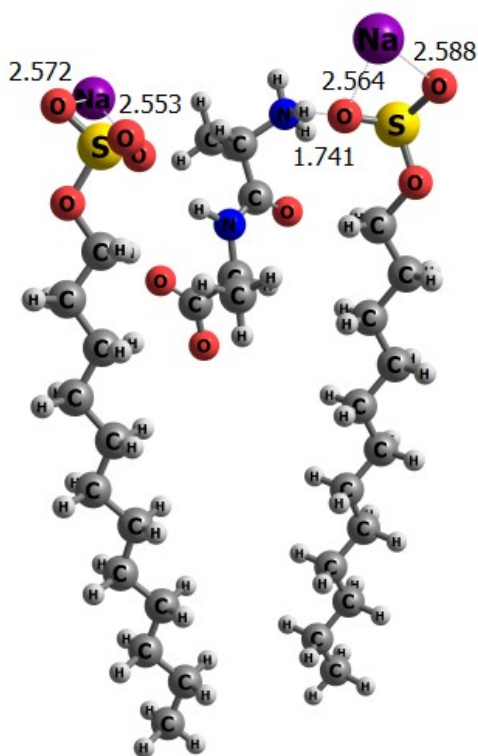


Рисунок 1. Оптимизированная структура комплекса SDS... α -Ala- α -Ala

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-03-01032-а

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССА СУБЛИМАЦИИ 5,10,15,20-ТЕТРАКИС(4'-ФТОРФЕНИЛ)ПОРФИНА

Курочкин И.Ю.¹, Краснов А.В.¹, Погонин А.Е.¹, Киселёв А.Н.²

¹ *Ивановский государственный химико-технологический университет*

² *Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук*

В современной науке большое внимание уделяется порфиринам. Интерес к ним обусловлен реальными перспективами применения их в медицине, промышленности и технике. Порфирины уже находят применение при производстве химических сенсоров, фотовольтаических приборов, изделий микроэлектронной техники. Формирование тонких пленок порфиринов, как правило, осуществляется с помощью термического вакуумного напыления (PVD). Отдельный интерес представляют галогензамещенные порфирины ввиду их широкого использования в методиках синтеза различных порфириновых диад, триад, олигомеров, полимеров, дендримерных структур на их основе. Использование данных соединений в PVD технологиях требует знания их термодинамических свойств (состав насыщенного пара, величины парциальных давлений газовых компонентов, энтальпии сублимации, полимеризации, диссоциации и т.д.).

В настоящей работе представлены результаты масс-спектрометрического исследования состава газовой фазы и определения энтальпии сублимации 5,10,15,20-тетракис(4'-фторфенил)порфина: $\text{H}_2\text{P}-4\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ в рамках II закона термодинамики на основе уравнения Клаузиуса-Клапейрона методом линейной регрессии.

Изучение насыщенного пара над $\text{H}_2\text{P}-4\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ проводили эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом продуктов испарения на магнитном масс-спектрометре МИ 1201 [1,2] в интервале температур 550–618 К. Разрешение прибора позволяет определить массу ионов с точностью ± 2 а.е.м. в диапазоне (от 2 до 850) а.е.м. при ускоряющем напряжении 5 кВ в интервале температур 273–1500 К.

В масс-спектре при энергии ионизирующих электронов 45 эВ присутствует две группы пиков, соответствующих однозарядным и двухзарядным ионам, в каждой из которых самыми интенсивными являются молекулярные ионы $M([\text{H}_2\text{P}-4\text{C}_6\text{H}_4\text{F}]^+) = 686$ а.е.м (100%) и $M([\text{H}_2\text{P}-4\text{C}_6\text{H}_4\text{F}]^{2+}) = 343$ а.е.м (10%). Также заметной интенсивностью обладает ион $M([\text{H}_2\text{P}-3\text{C}_6\text{H}_4\text{F}]^+) = 591$ а.е.м (6%).

Полученные данные позволили рассчитать величину стандартной энтальпии сублимации $\text{H}_2\text{P}-4\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$: $\Delta_{\text{субл}}H^0 = 233 \pm 2$ кДж/моль. В дальнейшем планируется экспериментальное определение $\Delta_{\text{субл}}H^0$ для Cl- и Br- замещенных тетрафенилпорфина.

1. T. Nagai, Sh. Shirai, M. Maeda // J. Chem. Thermodyn., 2013, V. 65, p. 78–82.
2. M.A.V. Ribeiro da Silva, M.J.S. Monte, L.M.N.B.F. Santos // J. Chem. Thermodyn., 2006, V. 38, p. 778–787.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-0119

ИССЛЕДОВАНИЕ ИСПАРЕНИЯ ФОТОХРОМНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СПИРОПИРАНОВ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ КНУДСЕНА

Кузьмин Н.А., Дунаев А.М., Моталов В.Б., Кудин Л.С.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр. 7,
г. Иваново, Россия, supernick2011@yandex.ru*

Спиропираны – одна из групп органических фотохромных веществ, относящаяся к спиросоединениям и имеющая цветную и бесцветную формы с возможностью обратимого перехода между ними под действием излучения. Целью данной работы являлось изучение испарения двух представителей данного класса: 1,3,3,6'-Тетраметил-8'-формил-спиро-индолин-2,2'-[2Н]-хромен (SP-1) и 3,6'-Диметил-8'-формилспиро-(4-оксо-3,4-дигидро-2Н-1,3_бензоксазин-2,2'-[2Н]- хромен (SP-2).

Исследования проводились в режиме ионизации электронами (энергия ионизирующих электронов 40 эВ) на секторном магнитном масс-спектрометре МИИ-1201, оснащенным ячейкой Кнудсена. Химические препараты были синтезированы в НИИ физической и органической химии ЮФУ, чистота препаратов подтверждена ЯМР анализом.

В интервале температур 298 – 373 К (SP-1) и 298-393 К (SP-2) были сняты температурные зависимости ионных токов (см. рисунок). Были обнаружены ионы, соответствующие молекулярным ионам (M^+), ионам с отрывом группы $-CH=O$ и ионам с разрывом при спиро-атоме углерода. Наиболее интенсивным ионом в масс-спектре обоих соединений являлся ион с отрывом $-CH=O$.

Для SP-1 был обнаружен ион с массовым числом 159, наклон температурной зависимости которого отличается от остальных ионов, что может указывать на его происхождение из другого молекулярного предшественника. Изучение процесса испарения SP-2 затрудняется наличием у него в исследуемом интервале температур двух фазовых переходов, которые отражаются в изменении масс-спектра и наклонов температурных зависимостей ионных токов.

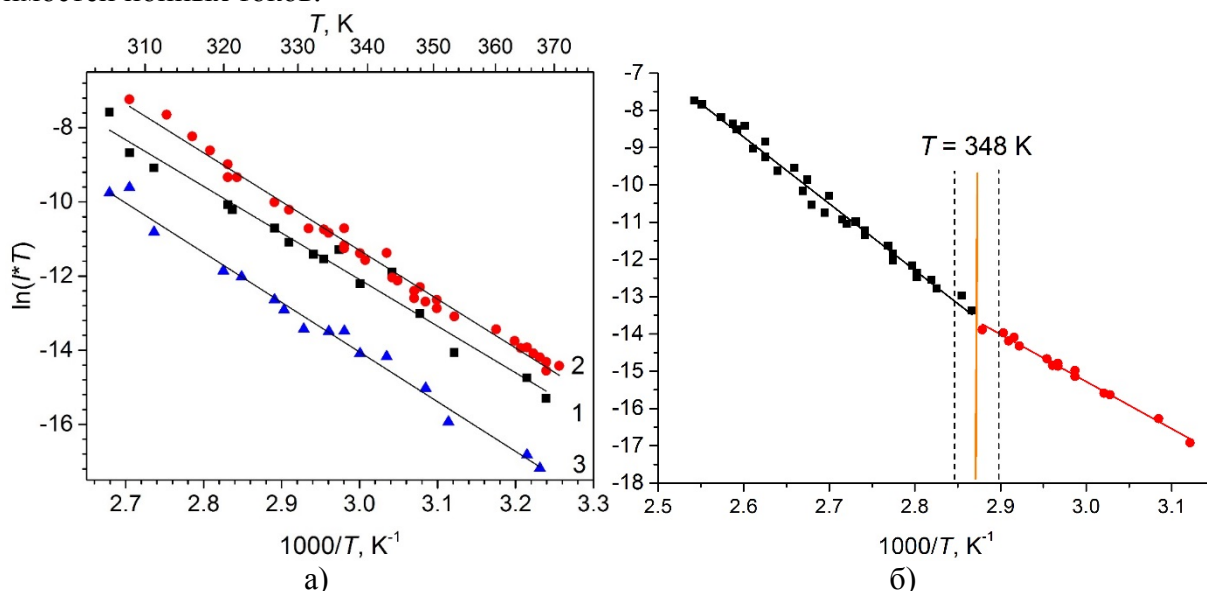


Рисунок 1. Температурные зависимости ионных токов для вещества SP-1: 1 – $m/z = 319$; 2 – $m/z = 291$; 3 – $m/z = 276$ (а) и для $m/z = 292$ вещества SP-2

НЕЭМПИРИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ, РАДИАЦИОННЫХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СМЕСЕЙ Rb-Ar И Cs-Ar

Медведев А.А.¹¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, г. Москва, Россия; vinsanity305@mail.ru

Для оптимизации параметров перспективных лазерных сред на парах щелочных металлов [1] и разработки бесконтактных методов разделения радиоактивных изотопов [2] требуется высокоточная информация о спектральных, радиационных и термодинамических свойствах газовых смесей щелочной металл – инертный газ (M-Rg) в широком интервале их электронно-колебательно-вращательного возбуждения. В данной работе мы использовали для этой цели исключительно неэмпирические методы квантово-химического моделирования, так как альтернативные экспериментальные методы анализа имеют весьма ограниченную область применимости к исследуемым эксиплексным системам.

В работе были получены оценки радиационных времен жизни для всех связанных колебательно-вращательных уровней низколежащих электронных состояний эксиплексов M-Ar [3]. Рассчитаны, как функция трансляционной температуры, константы равновесия реакции образования ван-дер-ваальсовых пар ($M+Ar=M-Ar$) с учётом квазисвязанных уровней, вкладом которых нельзя пренебречь ввиду малых энергий межатомной связи. Приведены температурные зависимости непрерывных спектров поглощения изучаемых смесей вблизи $(ns^1)^2S - (np^1)^2P$ перехода атома M ($n=5(Rb)$, $n=6(Cs)$). Надёжность представляемых теоретических данных обусловлена высокой точностью исходной информации об электронной структуре молекул M-Ar, полученной нами ранее в широком интервале межъядерных расстояний. Таковыми являются релятивистские потенциалы основного ($X^2\Sigma^+$) [4] и возбуждённых ($A^2\Pi_{1/2,3/2}$, $B^2\Sigma^+_{1/2}$) состояний, функции дипольных моментов соответствующих электронных переходов [5], рассчитанные при помощи многоконfigurационного метода связанных кластеров с применением оптимизированных атомных базисов с последующим учётом систематических ошибок, связанных с их неполнотой.

Для расчета энергий ровибронных термов и соответствующих адиабатических колебательных волновых функций использовалась программа LEVEL [6]. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-03-00766.

1. Readle J., Wagner C., Verdeyen J. et al. // Appl. Phys. Lett., 2009, V. 94, no. 25, p. 71960D–71960D8.
2. Kobayashi Takanori, Yuki Kenta, Matsuoka Leo // Chem. Lett., 2016, V. 45, p. 1400–1402.
3. Tellinghuisen J. // Chem. Phys. Lett., 1984, V. 105, p. 241-243.
4. Medvedev A., Meshkov V., Stolyarov A., Heaven M.C. // PCCP, 2018, DOI: 10.1039/C8CP04397C.
5. Medvedev A., Stolyarov A., Zaitsevskii A. // Nonlinear Phenomena in Complex Systems, 2017, V. 20, no. 2, p. 205 – 209.
6. Robert J. Le Roy // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 2017, V. 186, p. 167 – 178.
7. Werner H.-J., Knowles P. J., Knizia G. et al. // MOLPRO, version 2010.1, a package of ab initio programs (2010) (<http://www.molpro.net>).
8. Bast R., Saue T., Visscher L., H. J. Aa. Jensen et al. // DIRAC, a relativistic ab initio electronic structure program, release DIRAC15 (2015) (<http://www.diracprogram.org>).

ВЛИЯНИЕ РЕЛЯТИВИСТСКИХ ЭФФЕКТОВ НА РАДИАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ВОЗБУЖДЁННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ LiRb и LiCs

Медведев А.А.¹, Бормотова Е.А.¹, Козлов С.В.¹

¹*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, г. Москва, Россия; vinsanity305@mail.ru*

Ультрахолодные ансамбли гетеродимеров щелочных металлов дают возможность для проведения ряда фундаментальных исследований [1]. Один из перспективных путей синтеза молекул LiM (M=Rb, Cs) в основном электронно-колебательно-вращательном состоянии заключается в использовании связанных уровней возбуждённых электронных состояний в качестве промежуточных в многоступенчатой оптической схеме [2]. Для реализации данного процесса с наибольшей эффективностью необходимы высокоточные модели. Так, данная работа посвящена неэмпирическому расчёту потенциальных кривых, функций дипольных моментов электронных переходов (ДМЭП) и оценке полных радиационных времён жизни LiM.

В случае «а» связи по Гунду получены потенциальные кривые и матричные элементы операторов дипольного момента и спин-орбитального взаимодействия в широком диапазоне межъядерных состояний. Для атомов Li / M применены эффективные осто́вные псевдопотенциалы с явным описанием одного / девяти электронов. Молекулярные орбитали оптимизированы методом самосогласованного поля в полном активном пространстве (SA-CASSCF). Энергия корреляции двух валентных электронов учтена при помощи многоореференсного метода конфигурационных взаимодействий (MRCI).

В случае «с» связи рассчитаны релятивистские потенциальные кривые и ДМЭП, относящиеся к основному и первым двум возбуждённым диссоциационным пределам: Li (²S) + Rb / Cs (²S_{1/2}; ²P_J, J=1/2, 3/2). Так, получено 11 потенциалов Ω: (1-3)0⁺ / 0⁻, (1-4)1, (1)2. Внутренние электронные оболочки атомов Rb и Cs заменены на согласованные по форме 2-компонентные эффективные псевдопотенциалы [3]. Субвалентные (n-1)s²(n-1)p⁶ и валентный n¹ электроны атомов M описывались при помощи оптимизированных базисных наборов. Для атома Li использовался библиотечный полноэлектронный базис, расширенный диффузными функциями. Энергии электронных состояний рассчитаны при помощи недавно разработанной версии промежуточного гамильтониана с динамическими сдвигами в рамках метода связанных кластеров в пространстве Фока с одно- и двухчастичными амплитудами – IH FS RCCSD [4]. В качестве вакуумного состояния выбран ион [LiM]²⁺. Функции ДМЭП найдены при помощи метода конечного поля [5], сформулированного для промежуточного гамильтониана метода IH FS RCC.

При помощи полученных неэмпирических данных рассчитаны полные радиационные времена жизни низколежащих уровней b³Π~A¹Σ комплекса.

В работе использованы пакеты MOLPRO2010 и DIRAC17 (в программный код последнего включены модификации Э. Элиава и А.В. Зайцевского [4]). Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00753.

1. Пазюк Е.А., Зайцевский А.В., Столяров А.В. и др. // Успехи химии, 2015, Т. 84, С. 1001.
2. Stevenson I.C., Blasing D.B. et al. // Phys. Rev. A, 2016, V. 94, p. 062510.
3. Mosyagin N.S., Zaitsevskii A.V., Titov A.V. // Int. Rev. At. Mol. Phys., 2010, V. 1, p. 63.
4. Zaitsevskii A., Mosyagin N.S. et al. // Phys. Rev. A, 2017, V. 96, p. 022516.
5. Зайцевский А.В., Скрипников Л.В. и др. // Оптика и спектроскопия, 2018, Т. 124, С. 435.

DFT-МОДЕЛИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР 3d-МЕТАЛЛОХЕЛАТОВ ОТКРЫТОГО И ЗАМКНУТОГО КОНТУРОВ С (N,N)-, (N,O)- И (N,S)- ЛИГАНДАМИ И СОЧЛЕНЕННЫМИ ХЕЛАТНЫМИ ЦИКЛАМИ

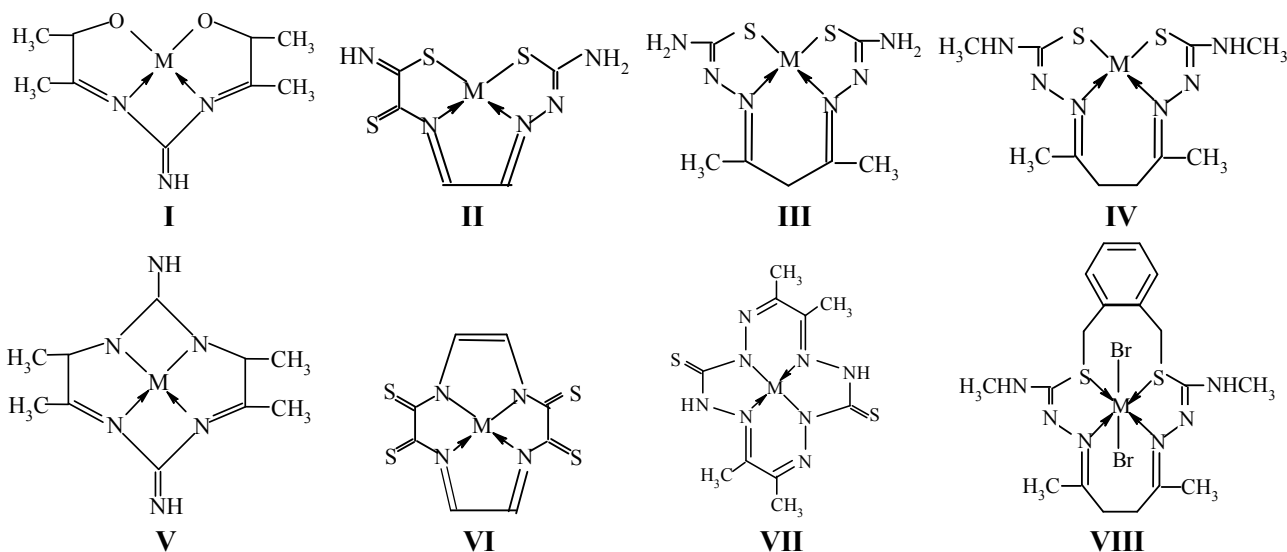
Михайлов О.В.¹, Чачков Д.В.^{2,3}

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Ул. К. Маркса, 68, г. Казань, Россия, olegmkhly@gmail.com

²Казанское отделение Межведомственного суперкомпьютерного центра Российской академии наук – филиал Федерального государственного учреждения "Федеральный научный центр Научно-исследовательский институт системных исследований Российской академии наук", Ул. Лобачевского, 2/31, Казань, Россия, de2005c@gmail.com

³Казанский (Приволжский) Федеральный университет

Среди необъятного ассортимента объектов, с которыми имеет дело современная координационная химия, есть такая их категория, которая уже с момента их появления заняла и продолжает занимать особое (и в некотором отношении даже «привилегированное») положение. Это т.н. макроциклические металлокомплексы *p*-, *d*- и *f*-элементов, отличительной особенностью которых является наличие трех или большего числа «сочлененных» металлохелатных циклов, каждый из которых имеет как минимум два общих атома с соседним с ним металлоциклом. В данном докладе представлены результаты квантово-химического моделирования ряда металлохелатов с открытым [(454), (545), (555), (565), (656), (666)макро-трициклических] и замкнутым [(5454), (5555), (5656), (5757), (5767)макротетрациклических] контурами, в частности **I-IV** и **V-VIII** соответственно (M= Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn)



с использованием метода функционала плотности (DFT) в варианте OPBE/TZVP. Отмечено, что в целом для соединений как первой, так и второй группы молекулярные структуры с некомпланарными хелатными узлами и макроциклическими фрагментами более характерны, нежели с компланарными, причем эти структуры, как правило, в значительно большей степени определяются природой соответствующего макроциклического лиганда, нежели природой комплексообразователя M(II). Показано также, что вхождение иона металла M(II) в «хелатную клетку» макроциклического лиганда (сопровожаемое высвобождением из нее двух связанных с донорными атомами N атомов водорода) способно приводить как к уменьшению, так и увеличению степени некомпланарности его макроцикла.

1. О.В. Михайлов, М.А. Казымова, Д.В. Чачков // Изв. РАН, Сер. хим., 2015, Т. 64, С. 1757-1771.
2. O.V. Mikhailov // Russ. J. Inorg. Chem., 2017, V. 62, P. 1770-1787.
3. O.V. Mikhailov // Struct. Chem., 2018, V. 29, P. 777-802.

КОЛЛЕКТИВНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМОВ И ЭНЕРГЕТИКА БИОМОЛЕКУЛ

Митин А. В.

*Московский физико-технический институт, Институтский пер., 9, г. Долгопрудный,
141701 Россия, mitin.av@mipt.ru*

Коллективное взаимодействия атомов в биомолекулах, проявляющегося в виде взаимной поляризации аминокислот, было впервые описано в работах [1-3] на примере малых биомолекул 1VM2 и 1CKW. Присутствие этого взаимодействия в гем цитохроме с 1M1Q, состоящего из 94 аминокислот, было продемонстрировано при анализе волновой функции этой молекулы, полученной в больших неэмпирических расчётах [4,5] с использованием около 9000 сгруппированных функций гауссова типа, в работах [6,7]. Наличие этого взаимодействия в биомолекулах обусловлено тем, что аминокислоты, подобно атомам в молекулах, пытаются сохранить свои индивидуальные свойства. В результате, как отклик на воздействие внешних полей, аминокислоты взаимно поляризуются в биомолекулах так же, как атомы взаимно поляризуются в молекулах.

Важность учёта коллективного взаимодействия на корректное описание относительных энергий конформеров биомолекул также была показана в работах [1-3] на примере биомолекул 1VM2 и 1CKW. Для этого были сравнены относительные энергии конформеров этих молекул, рассчитанные неэмпирическими квантово-механическими методами, учитывающими эффект взаимной поляризации аминокислот, и энергии конформеров, рассчитанными методами силовых полей, которые не учитывают эффект взаимной поляризации аминокислот.

Представленные результаты показывают, учёт коллективного взаимодействия атомов в биомолекулах необходим для корректного описания их энергетики, а также то, что без учёта этого эффекта классические силовые поля дают некорректные значения относительных энергий конформеров биомолекул.

1. А. В. Митин // *Письма в ЖЭТФ*, 2010, Т. 92, С. 398-402.
2. A. V. Mitin // *JETP Letters*, 2010, V. 92, pp. 360-364.
3. A. V. Mitin // *Int. J. Quantum Chem.*, 2011, v. 111, pp. 2555-2559.
4. А. В. Митин // *Ж. структ. химии*, 2016, Т. 57, С. 675-680.
5. A. V. Mitin // *J. struct. chem.*, 2016, V. 57, pp. 637-641.
6. А. В. Митин // *Ж. структ. химии*, 2017, Т. 58, С. 385-388.
7. A. V. Mitin // *J. struct. chem.*, 2017, V. 58, pp. 340-343.

ПИВАЛАТЫ МЕДИ(I) И ПАЛЛАДИЯ(II): СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССОВ С ИХ УЧАСТИЕМ

Морозова Е.А., Столяров И.П., Малкерова И.П., Хорошилов А.В., Алиханян А.С.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
Ленинский пр. 31, г. Москва, Россия, cathrine_15@mail.ru*

Исследование сублимации и термического поведения карбоксилатных комплексов металлов является неотъемлемой частью при выборе прекурсоров для получения тонких металлических или оксидных покрытий методом газофазного осаждения.

В данной работе изучены процессы парообразования комплексов пивалата меди(I) CuPiv и пивалата палладия(II) Pd(Piv)_2 (где $\text{Piv} = (\text{CH}_3)_3\text{CCOO}$) с применением эффузионного метода Кнудсена в сочетании с масс-спектральным анализом состава газовой фазы.

Установлено, что в температурном интервале 373–469 К пивалат меди(I) сублимируется конгруэнтно, переходя в газовую фазу в основном в виде димерных молекул $\text{Cu}_2(\text{Piv})_2$; также присутствует небольшое количество тримерных $\text{Cu}_3(\text{Piv})_3$ и мономерных CuPiv молекул. Рассчитаны стандартные энтальпии реакций сублимации комплекса и газофазных реакций диссоциации. Найдены абсолютные величины парциальных давлений всех компонентов газовой фазы.

Процесс сублимации пивалата палладия(II) в виде молекул $\text{Pd}_3(\text{Piv})_6$ сопровождается термическим разложением до образования металлического палладия с примесью оксида палладия. Для выяснения возможных механизмов разложения комплекса проведены эксперименты по сублимации смеси пивалата палладия(II) с металлической медью, в результате которых в газовой фазе были зарегистрированы димерные молекулы $\text{Cu}_2(\text{Piv})_2$. Таким образом подтверждено предположение об отрыве радикала в процессе разложения комплекса. Подобное термическое поведение характерно для карбоксилатов серебра [1-2]. С помощью дифференциальной сканирующей калориметрии выполнена оценка величины энтальпии образования пивалата палладия(II).

1. Fields E.K., Meyerson S. // J. Org. Chem., 1976, V. 41, p. 916–920.
2. Малкерова И.П., Парамонов С.Е., Алиханян А.С., Кузьмина Н.П. // Журн. неорганической химии, 2001, Т. 46, С. 1700–1703.

**НЕЭМПИРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЫ ДИФТОРИДА МЕДИ В
ОСНОВНОМ И НИЗШИХ ВОЗБУЖДЕННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЯХ****Наваркин И.С., Соломоник В.Г., Смирнов А.Н.***Ивановский государственный химико-технологический университет,
НИИ термодинамики и кинетики химических процессов*

Задачи настоящей работы: с высокой точностью определить параметры молекулы CuF_2 в низших электронных состояниях $X^2\Sigma_g^+$, $A^2\Pi_g$ и $B^2\Delta_g$ и в соответствующих им спин-связанных состояниях $2\times E_{1/2g}$, $2\times E_{3/2g}$ и $E_{5/2g}$; на примере CuF_2 провести сравнительный анализ возможностей одноисходных и многоисходных методов квантовой химии при описании электронного и геометрического строения молекул соединений d-металлов с открытой электронной оболочкой. В работе был использован метод связанных кластеров CCSD(T) и его вариант, CCSD(T)-F12, непосредственно учитывающий электронную корреляцию. Кроме того, использован многоконфигурационный метод самосогласованного поля в приближении полного активного пространства CASSCF с различными вариантами выбора активного пространства: (9e,5o), (9e,6o), (9e,10o), (9e,11o) и (9e,14o). Учет динамической электронной корреляции далее выполнялся по теории возмущений Релея–Шрёдингера второго и третьего порядков (CASPT2 и CASPT3), а также многоисходным методом конфигурационного взаимодействия MRCISD+Q. В расчетах использованы базисные наборы трех-, четырех- и пятиэкспонентного качества; результаты проэкстраполированы к пределу полного базисного набора.

Все использованные теоретические приближения, как включающие, так и не учитывающие спин-орбитальное взаимодействие, приводят к выводу о линейной равновесной конфигурации ядер молекулы CuF_2 во всех изученных нами электронных состояниях. Расчеты показали, что включение в активное пространство двух наборов 3d-орбиталей атома Cu приводит к существенному уточнению описания динамической корреляции электронов по многоисходной теории возмущений. Результаты многоисходных методов находятся в разумном согласии с результатами CCSD(T) и CCSD(T)-F12.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 4.3232.2017/4.6).

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ БИЯДЕРНЫХ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ(II) С ТЕРМИНАЛЬНЫМИ АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ

Никифоров А.А., Блинов Д.О., Еремин А.В., Панина Н.С., Беляев А.Н.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Московский пр. 26, г. Санкт-Петербург, Россия, anikiforov71@gmail.com

Квантовохимические исследования методом DFT PBE1PBE/6-31G(d,p) биядерных карбоксилатов Ni(II) в сопоставлении с данными РСА позволили сделать вывод о наибольшей стабильности этих соединений в высокоспиновых квинтетных состояниях, отличающихся от синглетных примерно на 2.7 – 3.0 эВ. Для реакции их образования: $2[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 4[\text{O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_2]^{1-} + n\text{L} \rightarrow [\text{Ni}_2([\text{O}_2\text{CCH}(\text{CH}_3)_2)_4\text{L}_n(\text{H}_2\text{O})] + 11\text{H}_2\text{O}$ (где L = tmen (I), ру (II), PyPz (2-(5-метил-1Н-пиразол-3-ил)пиридин) (III); n = 2 для tmen и PyPz, n = 4 для ру) на основе квантовохимических данных оценены изменения энергии Гиббса ΔG^0 , как в газовой фазе, так и в растворителе CH_3CN .

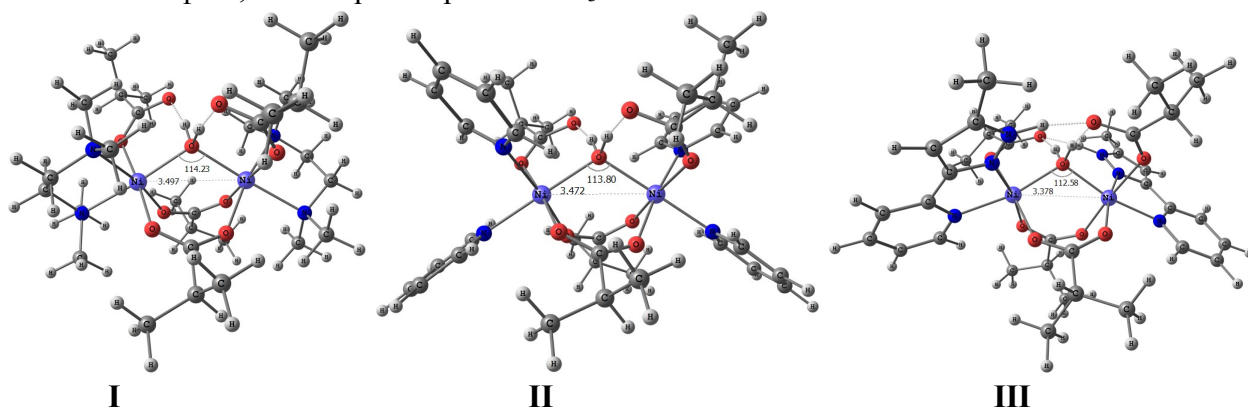


Рис.1 Оптимизированные структуры биядерных карбоксилатов Ni(II)

В исследуемых объектах молекула H_2O находится в мостиковом положении. При этом остается непонятным, появляется эта частица в растворе ацетонитрила из исходного реагента $\text{NiCO}_3 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$, или образуются оксо-мостиковые структуры биядерных комплексов в результате реакций гидролиза катионов Ni(II), а подвижные атомы водорода генетически относятся к молекулам карбоновой кислоты.

На основании квантовохимического моделирования, в том числе и реакций гидролиза с расчетом их ΔG^0 , было предположено, что формирование исследуемых биядерных координационных соединений наиболее вероятно начинается координацией карбоксилатных анионов, стягивающих ионы Ni(II) на близкое расстояние. Наличие лиганда - молекулы H_2O в мостиковом положении, обусловлено координационной ненасыщенностью каждого из ионов металла в пентакоординационных полиэдрах, образуемых за счет двух общих бидентатных, одного монодентатного карбоксилатов и двух терминальных лигандов (молекул воды или донорного растворителя), замещаемых впоследствии на азотсодержащие. Если в полости между ионами металла и карбоксилатными лигандами появляется подходящая по размерам молекула, способная к донорно-акцепторному взаимодействию сразу с двумя ионами металла двумя неподеленными электронными парами, то может образоваться биядерная структура, в которой для каждого из двух ионов Ni(II) осуществляется 6-ая координация. Такой подходящей частицей в данной системе является молекула H_2O , что согласуется с данными РСА. Две монокоординированные карбоксильные группы в полученной биядерной структуре дополнительно стабилизированы водородными связями с этой мостиковой молекулой воды. Подвижность атомов водорода молекулы воды приводит к тому, что ее иногда рассматривают как псевдо-оксомостиковую частицу, приписывая атомы Н карбоксилатным лигандам.

ГЕОМЕТРИЯ И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ НИТРОТОЛУОЛОВ В ГАЗООБРАЗНОМ СОСТОЯНИИ ПО ДАННЫМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАЧЕТОВ

Николаева Е.В.¹, Чачков Д.В.^{2,3}, Шамов А.Г.¹, Храпковский Г.М.¹

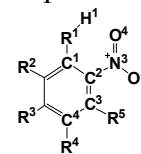
¹ Казанский национальный исследовательский технологический университет, К.Маркса, 68, г. Казань, Россия, nikol_ek@mail.ru

² Межведомственный суперкомпьютерный центр Российской академии наук (Казанский филиал), Лобачевского, 2/31, г. Казань, Россия, de2005c@gmail.com

³ Казанский (Приволжский) федеральный университет, Кремлевская, 18, г. Казань, Россия, de2005c@gmail.com

В области химии и технологии высокоэнергетических и азотсодержащих соединений на протяжении многих лет проводятся экспериментальные и квантово-химические исследования во всем мире. Нитротолуолы занимают особое место среди этих соединений. Достаточно подробно изучена их геометрия методами РСА, однако, в изучении геометрии свободных молекул имеются значительные пробелы. В нашей работе были рассчитаны геометрические параметры и распределение зарядов на атомах 2-, 3- и 4-нитротолуолов (**1-3**), 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- и 3,5-динитротолуолов (**4-9**), и 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- и 3,4,5-тринитротолуолов (**10-15**) квантово-химическим методом функционала плотности uB3LYP/6-31+G(2df,p). В табл. 1 и 2 приведены соответствующие данные для наиболее используемых на практике нитротолуолов **1**, **4-7**, **10-14**, имеющих водородсодержащий заместитель в *орто*-положении к нитрогруппе.

Таблица 1. Геометрические параметры (нм, град) и энтальпии образования (кДж/моль) нитротолуолов, имеющих в *о*-положении к нитрогруппе водородсодержащий заместитель по данным метода B3LYP/6-31+G(2df,p)



Соединение	H ¹ R ¹	R ¹ C ¹	C ¹ C ²	C ² N ³	N ³ O ⁴	O ⁴ C ¹	∠C ² N ³ O ⁴	ΔH _{f,298} ^o
1 R ¹ =CH ₂ , R ² =R ³ =R ⁴ =R ⁵ =H	109.3	150.8	140.6	147.4	122.6	282.7	118.2	91.8
4 R ¹ =CH ₂ , R ² =R ³ =R ⁴ =H, R ⁵ =NO ₂	109.4	150.8	139.8	148.1	121.8	300.9	116.8	113.0
5 R ¹ =CH ₂ , R ² =R ³ =R ⁵ =H, R ⁴ =NO ₂	109.4	150.6	140.7	147.8	122.5	283.5	117.8	80.4
6 R ¹ =CH ₂ , R ² =R ⁴ =R ⁵ =H, R ³ =NO ₂	109.3	150.8	140.5	147.8	122.4	284.0	117.8	81.6
7 R ¹ =CH ₂ , R ³ =R ⁴ =R ⁵ =H, R ² =NO ₂	109.3	150.8	140.5	147.8	122.4	286.9	117.8	100.5
10 R ¹ =CH ₂ , R ² =R ³ =H, R ⁴ =R ⁵ =NO ₂	109.4	150.6	140.2	148.0	122.0	291.8	116.7	144.1
11 R ¹ =CH ₂ , R ² =R ⁴ =H, R ³ =R ⁵ =NO ₂	109.4	150.8	140.0	148.2	121.7	302.5	116.6	112.4
12 R ¹ =CH ₂ , R ³ =R ⁴ =H, R ² =R ⁵ =NO ₂	109.1	150.9	140.1	148.3	121.7	300.4	116.6	129.6
12 R ¹ =CH ₂ , R ⁴ =R ⁵ =H, R ² =R ³ =NO ₂	109.0	150.9	140.3	147.9	122.2	286.4	117.5	129.6
13 R ¹ =CH ₂ , R ² =R ⁵ =H, R ³ =R ⁴ =NO ₂	109.4	150.5	140.5	148.0	122.4	282.8	117.7	121.4
14 R ¹ =CH ₂ , R ³ =R ⁵ =H, R ² =R ⁴ =NO ₂	109.4	150.6	140.6	148.1	122.2	287.4	117.4	102.0

Таблица 2. Заряды на атомах (e) нитротолуолов (те же, что и в табл. 1) по данным метода B3LYP/6-31+G(2df,p) (n – количество атомов водорода у шестичленного кольца)

Соединение	H ¹	R ¹ (C)	R ¹ (CH ₂)	C ¹	C ²	C ³	C ⁴	C ⁵	C ⁶	C ₆ H _n	N ³	O ⁴	O ⁵
1 (n = 4)	0.205	-0.516	-0.311	1.646	-1.133	0.325	-0.342	0.006	-0.907	1.242	-0.045	-0.123	-0.125
4 (n = 3)	0.213	-0.708	-0.328	0.865	-0.581	-0.055	0.463	-0.256	-0.407	0.588	0.078	-0.088	-0.132
5 (n = 3)	0.213	-0.497	-0.123	1.730	-0.970	0.100	-0.404	0.300	-0.907	0.441	-0.061	-0.111	-0.103
6 (n = 3)	0.211	-0.440	-0.064	1.776	-1.207	0.228	-0.036	-0.326	-0.684	0.344	-0.048	-0.099	-0.111
7 (n = 3)	0.214	-0.825	-0.433	0.274	0.131	-0.111	-0.121	-0.111	0.131	0.742	-0.021	-0.113	-0.129
10 (n = 3)	0.220	-0.614	-0.227	1.047	-0.159	-0.644	0.348	0.091	-0.555	0.575	-0.037	-0.079	-0.107
11 (n = 3)	0.218	-0.687	-0.293	0.786	-0.165	0.265	0.225	-0.453	-0.433	0.673	0.090	-0.090	-0.125
12 (n = 3)	0.221	-0.769	-0.363	0.646	-0.361	-0.033	0.376	-0.099	-0.179	0.757	0.087	-0.069	-0.092
12 (n = 3)	0.221	-0.769	-0.363	0.646	-0.179	-0.099	0.376	-0.033	-0.361	0.757	-0.028	-0.097	-0.111
13 (n = 3)	0.218	-0.426	-0.043	1.863	-1.366	0.136	0.254	-0.416	-0.442	0.448	-0.053	-0.097	-0.091
14 (n = 3)	0.222	-0.836	0.434	0.511	0.296	-0.305	-0.027	-0.305	0.296	0.924	-0.036	-0.099	-0.105

ОСОБЕННОСТИ КОЛЛЕКТИВНЫХ ДВИЖЕНИЙ В ВОДОРОДНО-СВЯЗАННЫХ СИСТЕМАХ

Новаковская Ю.В.*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова*

Системы, стабилизированные водородными связями, играют огромную роль в функционировании биологических объектов и реализации технологических процессов, поскольку во многих растворах, прежде всего водных, формируются не только отдельные водородные связи между соседними частицами, но и трехмерные сетки связей, которые включают сотни и тысячи молекул и, таким образом, охватывают большие области пространства. Водородные связи относятся к прочным межмолекулярным взаимодействиям, которые в ряде случаев (при гидратации заряженных частиц) приближаются по энергии к ковалентным. Поэтому наличие сетки, в которой отдельные частицы имеют в среднем не менее трех ближайших соседей, предопределяет относительно большие времена жизни ее локальных фрагментов. Эти времена обусловлены не только большой суммарной энергией, требуемой для активации вращательного движения или трансляционной миграции отдельных частиц, но и наличием согласованных колебательных движений частиц структурных фрагментов. Изучению особенностей таких движений и были посвящены наши исследования.

Изучение указанного аспекта возможно лишь при использовании неэмпирических подходов – экспериментальные физико-химические (прежде всего, спектральные) методы в данном случае могут лишь служить подтверждением выявляемых особенностей динамики. В качестве модельных систем были рассмотрены индивидуальные и смешанные кластеры $X_n Y_m$, где $X, Y = H_2O, NH_2(CH_2)_2OH, NH_2(CH_2)_2NH_2, NH_2(CH_2)_3OH, n+m \leq 20$. Поиск оптимальных конфигураций, построение сечений поверхностей потенциальной энергии и расчет гармонических частот колебаний были выполнены в рамках теории возмущений Меллера-Плессета (MP2) при $n+m \leq 12$ и в приближении функционала плотности (DFT) с обменно-корреляционным функционалом B3LYP при $12 < n+m \leq 20$. При использовании расширенного двухэкспонентного базиса 6-31++G(d,p) эти методы позволяют получать корректную аппроксимацию распределения электронной плотности в области межмолекулярных контактов и корректную зависимость энергии от естественных переменных, т.е. надежные оценки частот (при соответствующем масштабировании).

На примере кластеров $(H_2O)_n$ с $n > 6$, имеющих объемные структуры типа клеток, показано, что наличие колец сопряженных Н-связей (в которых все водородные связи упорядочены так, что наблюдается четкое чередование водородных и ковалентных связей) предопределяет наличие колебаний, при которых согласованно смещаются все протоны Н-связей кольца. Эти движения сильно взаимодействуют со сжатием./расширением данного кольца. Детальный анализ сечений поверхностей потенциальной энергии кластеров с $8 \leq n \leq 12$ позволил определить пороговую энергию, при которой степень сжатия кольца оказывается достаточной для активации заметного смещения мостиковых протонов. Близость этой энергии к масштабированной частоте соответствующего валентного колебания протонов (при $n \geq 8$) дала основания расширить анализ на системы с $12 \leq n+m \leq 20$. В индивидуальных и смешанных системах в области ниже 3200 см^{-1} были идентифицированы спектральные «отпечатки» структурных элементов, стабилизированных треугольными или ромбическими сопряженными фрагментами при наличии дипроизводных углеводородов и пяти- или шестичленными сопряженными Н-связанными кольцами в воде. Выявленные частоты согласованных колебаний мостиковых протонов могут быть использованы как критерий наличия в системе локальных скоплений соответствующих молекул, стабилизированных трехмерными сетками водородных связей с типичными сопряженными элементами.

НОВОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ О СТРУКТУРЕ ВРАЩАТЕЛЬНО-КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА СВОБОДНОЙ СИСТЕМЫ ЧАСТИЦ

Новосадов Б.К.

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

С помощью нового соотношения кинетической энергии и квадрата полного углового момента свободной системы частиц изучена структура вращательно-колебательного спектра системы. Показано существенное отличие характера спектра момента одной частицы и системы частиц, состоящее в том, что вырождение спектра сохраняющегося углового момента системы частиц составляет счетное множество (в отличие также от спектра углового момента твердого тела), что приводит к существованию серий колебательных уровней в зависимости от величин полного углового момента и его проекции и номера в счетном множестве вращательных состояний при заданном угловом моменте. Физическое объяснение этому вырождению заключается в том, что даже в случае нулевого полного момента системы осуществляются многочисленные вращательные состояния с движением отдельных частиц с ненулевыми угловыми моментами. Волновые функции углового момента системы частиц даются хорошо известными мультиполярными гармониками. Развитое представление о физике вращений в системе частиц заставляет взглянуть по-новому на интерпретацию вращательно-колебательных спектров атомно-молекулярных систем и ядер.

РАЗВИТИЕ РЕЛЯТИВИСТСКОГО МЕТОДА СВЯЗАННЫХ КЛАСТЕРОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ С НЕСКОЛЬКИМИ ОТКРЫТЫМИ ОБОЛОЧКАМИ

Олейниченко А.В.^{1,2}, Зайцевский А.В.^{1,2}, Элиав Э.³¹ НИЦ «Курчатовский институт» - Петербургский институт ядерной физики, Орлова роца, г. Гатчина, 188300 Россия, alexvoleyunchenko@gmail.com² Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Россия³ Университет Тель-Авива, Израиль

Перспективы моделирования электронной структуры молекул соединений тяжелых элементов в возбужденных состояниях с точностью, адекватной современному уровню экспериментальной молекулярной спектроскопии и фотохимии, в значительной мере связываются с развитием релятивистского метода связанных кластеров в пространстве Фока (Fock space relativistic coupled cluster, FS RCC) [1]. Этот метод характеризуется прозрачностью физической интерпретации, приемлемой вычислительной сложностью, а также систематическим подходом к построению моделей электронной структуры, принципиально позволяющим контролировать точность получаемых результатов. Несмотря на перечисленные достоинства, в настоящий момент область применения метода связанных кластеров в пространстве Фока ограничена электронными состояниями, которые могут быть описаны наборами детерминантов, принадлежащих секторам фоковского пространства с максимум двумя квазичастицами над вакуумом. Кроме того, современные реализации предполагают включение лишь одно- и двухчастичных возбуждений в кластерный оператор, чего определенно недостаточно для надежного описания систем с большим количеством открытых оболочек [2]. Развитие метода FS RCC в настоящее время сдерживается, главным образом, отсутствием общего систематического подхода к построению эффективных программных реализаций релятивистской версии метода, которые могли бы работать с операторами возбуждения произвольной кратности.

Рассматриваются различные подходы к обобщению метода связанных кластеров в пространстве Фока на случай систем с несколькими открытыми оболочками (т. н. случай «высоких секторов»). Обсуждаются потенциальные преимущества и недостатки рассматриваемых схем, в том числе, представлены оценки асимптотической сложности реализующих их программных алгоритмов.

Предложена архитектура эффективного программного пакета, создаваемого в рамках работы по расширению области применимости метода связанных кластеров в пространстве Фока. Разработаны новые алгоритмы, позволяющие максимально эффективно использовать пространственную (и спиновую в нерелятивистском случае) симметрию молекулярных систем для снижения вычислительных затрат. Представлены универсальные алгоритмы, необходимые для дальнейшего построения методов, задействующих операторы с произвольной кратностью возбуждения. Значительное внимание уделяется вопросу создания параллельных версий данных алгоритмов, ориентированных на использование ресурсов современных суперкомпьютерных систем.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-31-00022).

1. E. Eliav and U. Kaldor, in: J. Pittner, P. Charsky, and J. Paldus, eds, Recent progress in coupled cluster methods: Theory and applications, P.113. Springer, 2010.
2. S. R. Hughes, U. Kaldor. // Int. J. Quantum Chem., 1995, V. 55, P. 127.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ДИФЕНИЛСУЛЬФИДОВ

Пашенко К.П., Бурмистрова Д.А., Сенкевич М.А.

ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет», ул. Татищева, 16,
г. Астрахань, Россия, kpp@rambler.ru

Известно, что анодная активация диарилсульфидов позволяет вовлекать их в электрохимический синтез различных сераорганических соединений [1]. В настоящей работе выполнены расчёты параметров геометрии и электронной структуры дифенилсульфида, дифенилдисульфида и дифенилтрисульфида, а также их окисленных форм, проведено моделирование химических превращений, протекающих в условиях электрохимической окислительной активации сульфидов. Расчёты проводились методами функционала плотности (DFT, B3LYP/6-31++G(d,p)) и Хартри-Фока (HF, 6-31++G(d,p)), с использованием программы Gaussian 98. Для учёта растворителя (ацетонитрила) применялась модель поляризуемого континуума. В табл. 1 приведены значения энергии ВЗМО дифенилсульфидов, как важной характеристики восстановительных свойств. На рис. 1 представлена оптимизированная геометрия дифенилтрисульфида.

Таблица 1. Энергии ВЗМО дифенилсульфидов, эВ

Соединение	без учёта растворителя		с учётом растворителя	
	DFT	HF	DFT	HF
Ph ₂ S	-5,934	-8,162	-6,098	-8,259
Ph ₂ S ₂	-6,528	-8,920	-6,741	-9,006
Ph ₂ S ₃	-6,432	-8,754	-6,570	-8,927

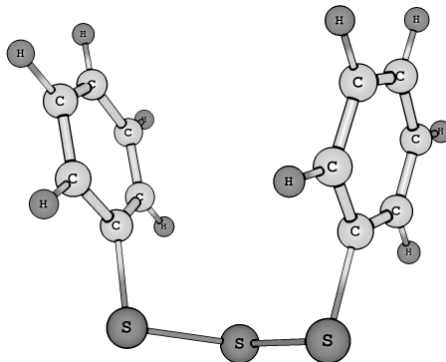


Рисунок 1. Оптимизированная методом DFT геометрия дифенилтрисульфида

Наиболее детально изучены свойства Ph₂S₃. Электрохимические исследования показали, что дифенилтрисульфид окисляется необратимо в одну двухэлектронную стадию. Согласно проведённым расчётам, образование дикатиона дифенилтрисульфида требует затраты энергии в количестве 20,448 эВ (метод DFT) или 20,913 эВ (метод HF). Указанный дикатион легко фрагментируется с образованием катионов PhS⁺ и PhSS⁺ (которые далее могут атаковать двойную связь в молекуле субстрата) и выделением энергии (256,3 кДж/моль). Модельные расчёты показали возможность использования окислительной активации дифенилтрисульфида для его вовлечения в реакции с циклическими алкенами (циклопентеном и циклогексеном). Присоединение катионов PhS⁺ и PhSS⁺ к двойной связи циклоалкена сопровождается выделением энергии, от 125,2 до 236,7 кДж/моль.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 17-13-01168)

1. Kevin Lam, and William E. Geiger // J. Org. Chem., 2013, V. 78 (16), pp. 8020-8027.

THE SOME CASES OF METALLOPHILIC INTERACTION IN THE GAS PHASE

O.A.Pimenov¹, R.J.F.Berger², V.V.Sliznev¹¹*Ivanovo State University of Chemistry and Technology,
153460 Ivanovo, Russian Federation, oleg.pimenov1988@mail.ru*²*Paris-Lodron Universität, Salzburg, Austria*

The metallophilic interaction is a well-known effect that is comprehensibly described in the literature such as [1-3]. Usually this attraction is appearing between closed $d^{10} \dots d^{10}$ electronic shells of transition metal atoms or ions such Cu(I), Ag(I), Au(I), Hg(II) etc. Theoretically this effect is conditioned by electronic correlation however the relativistic effects also makes contribution into total energy of the metallophilic attraction.

In the presented work the fully relativistic Dirac approach with all-electron Kohn-Sham density functional theory has been applied to investigate the influence of spin-orbit coupling (SOC) on geometrical parameters of di[gold(I)]hydronium cation $[Au_2H]^+$ (Fig.1) and bis(copper(I))phosphoranedimethanide $Cu_2[(CH_3)_2P(CH_2)_2]_2$. The total energies were calculated by the program ReSpect [4] employing the PBE0 functional in combination with uncontracted all-electron valence quadrupole- ζ basis set for $[Au_2H]^+$ and triple- ζ basis set for $Cu_2[(CH_3)_2P(CH_2)_2]_2$ molecule. Using for geometrical optimization and the calculation of vibrational spectra the gradient and Hessian matrixes have been performed by numeric differentiation of the total energies along the symmetrized vibrational coordinates.

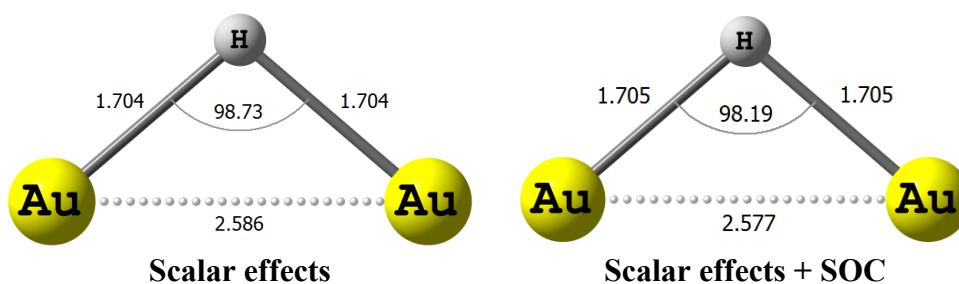


Figure 1. Equilibrium geometrical parameters of $[Au_2H]^+$ cation

According to calculations of $[Au_2H]^+$ the SOC leads to approaching of gold nuclei to each other and as result the valence angle Au–H–Au and Au(I) ... Au(I) distance shorten by 0.52° and $0.009 \text{ \AA}$ correspondingly. At the same time the Au–H bond length virtually doesn't change.

There are no any remarkable influence of SOC to transannular Cu(I) ... Cu(I) distance of $Cu_2[(CH_3)_2P(CH_2)_2]_2$ molecule. However the consistent inclusion of electronic correlation (HF $\rightarrow$ PBE0) and scalar relativistic (1-component – 4-component) effects into theoretical model show the improvement of agreement between geometrical parameters of equilibrium structure and experimental data obtained by gas electron diffraction for $Cu_2[(CH_3)_2P(CH_2)_2]_2$ molecule.

The research is funded by the DFG Schwerpunktprogramm SPP1807

1. Pekka Pyykkö// Chem. Rev. 1997, V. 97, p. 597-636.
2. Pekka Pyykkö and Fernando Mendizabal// Inorg. Chem. 1998, V. 37, p. 3018-3025.
3. Sebastian Riedel, Pekka Pyykkö, Ricardo A. Mata, Hans-Joachim Werner// Chemical Physics Letters, 2005, V.405, p. 148-152.
4. S. Komorovsky, M. Repisky, V.G. Malkin, O.L. Malkina, M. Kaupp, K. Ruud, Respect, version 4.0.0, relativistic spectroscopy dft program, www.respectprogram.org, contribution from R. Bast, U. Ekström, S. Knecht, I.M. Ondik, and E.Malkin, 2014.

ВЛИЯНИЕ ДВИЖЕНИЯ ЛЮТЕИНА НА НЕФОТОХИМИЧЕСКОЕ ТУШЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ В КОМПЛЕКСЕ ЛНСП РАСТЕНИЙ

Поддубный В.В.¹, Козлов М.И.¹

¹*МГУ имени М.В.Ломоносова, г. Москва, Ленинские горы, 1, vvpoddubnyy@gmail.com*

Нефотохимическое тушение флуоресценции – процесс, происходящий во многих пигментных комплексах растений, в частности, в комплексе ЛНСП. Этот процесс представляет большой интерес и интенсивно изучается теоретически, поскольку это один из механизмов фотозащиты пигментных комплексов.

При поглощении света комплексом каротиноиды, входящие в его состав, переходят во второе возбужденное состояние, после чего энергия быстро передаётся на хлорофиллы, откуда она может исчезнуть в виде флуоресценции. Несмотря на большой интерес к нефотохимическому тушению флуоресценции, до сих пор остается невыясненным детальный механизм этого процесса. Обычно предполагается, что фотовозбуждение вызывает изменение геометрии хромофоров комплекса, что приводит к смещению энергетических уровней хромофоров и изменению энергии их взаимодействия. Это в свою очередь приводит к увеличению скорости переноса энергии с хлорофиллов на первое возбужденное состояние каротиноидов, которое является оптически запрещенным и, таким образом, квантовый выход флуоресценции понижается. При этом ключевая роль отводится одному из лютеинов [1-3].

В данной работе с помощью квантово-химических расчетов рассматривалось движение этого лютеина. При этом изучались изменения энергии перехода и энергии взаимодействия с ближайшими хлорофиллами. На основе полученных данных было проанализировано влияние этого движения на квантовый выход флуоресценции.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ No18-33-01122.

1. Jevgenij Chmeliov, William P. Bricker, Cynthia Lo, Elodie Jouin, Leonas Valkunas, Alexander V. Ruban and Christopher D. P. Duffy // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, V. 17. p. 15857-15867.
2. Alexander V. Ruban, Rudi Berera, Cristian Iliaia, Ivo H. M. van Stokkum, John T. M. Kennis, Andrew A. Pascal, Herbert van Amerongen, Bruno Robert, Peter Horton and Rienk van Grondelle // *Nature*, 2007, V. 450. p. 575-578.
3. Christopher D. P. Duffy, Jevgenij Chmeliov, Mindaugas Macernis, Juozas Sulskus, Leonas Valkunas, and Alexander V. Ruban // *J. Phys. Chem B*, 2013, V. 117. p. 10974-10986.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ КРИВЫХ И МАТРИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ СПИН-ОРБИТАЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДЛЯ СОСТОЯНИЙ $A^1\Sigma$ И $b^3\Pi$ МОЛЕКУЛЫ K_2

Поляев А.В.

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет,
г. Москва, Россия, polyayev.aleksey@gmail.com*

В последнее время большой интерес представляют эксперименты по получению конденсата Бозе-Эйнштейна для щелочных металлов. Для выполнения таких экспериментов необходимо знать структуру электронно-колебательно-вращательных состояний исследуемых молекул.

Целью данной работы было получение потенциала, прецизионно воспроизводящего экспериментальные уровни энергии вдоль всей кривой, от дна до предела диссоциации. Использовалось большое количество данных по уровням энергии K_2 , включая недавно полученные экспериментальные уровни энергии с очень высокой точностью 0.001cm^{-1} . Большая часть экспериментальных данных была получена при больших температурах, наблюдались уровни с высоким J . Уровни близкие к пределу диссоциации были получены методом молекулярных пучков, обладают маленьким J . Так же есть данные по уровням для разных изотопологов K_2 , что позволило проверить правильность выбранной модели.

Были построены кривые для разных аналитических потенциалов, DELR оказался наилучшим. Наибольшую точность показала модель, в которой спин-орбитальное расщепление состояния $b^3\Pi$ не учитывалось для уровней близких к энергии диссоциации.

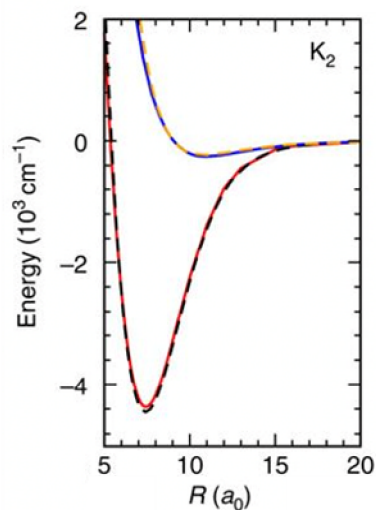


Рисунок 1. Потенциальные кривые для состояний $A^1\Sigma$ и $b^3\Pi$ молекулы K_2

СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ФЛАВОНОИДОВ

Пулин В.Ф., Суринская Т. Ю., Рыжова Е. В.

Саратовский государственный технический университет, Саратов

Органические соединения - флаваноиды представляют не только научный интерес, но и практическую значимость. Это биологически активные вещества растительного происхождения принимают активное участие в живых организмах на клеточном уровне. Они играют важную роль в молекулярной генетике, агрохимии. Они обладают антиоксидантными свойствами. Можно сказать, они ответственны за рождение живой природы – играют важную роль в биофизике, биохимии, медицине. По мнению ученых, они ответственны за динамическое равновесие между фауной и флорой.

Главной задачей квантовой химии является моделирование молекулярных параметров с использованием программы Gaussian.

Флаван ($C_{15}O_2H_{10}$) является представителем флаваноидов. Он относится к группе фенольных молекулярных соединений, содержащихся в высших растениях (более 500 молекул). Приведены квантовые расчеты электронной структуры молекул с использованием метода функционала плотности и дана интерпретация колебательных состояний флавана.

Ангармонизм учитывался с помощью процедурных схем масштабирования.

Дана интерпретация результатам квантового расчета молекулярных параметров адиабатического потенциала флавана с использованием функционала плотности DFT/B3LYP. Результаты теоретических расчетов исследований отражены в таблицах доклада (расчет валентных углов и связей, частот, ИК и КР, геометрических параметров). Для деформационных колебаний флавана в спектре ИК (650 см^{-1}) – слабая интенсивность, а вот валентные колебания обладают наибольшей интенсивностью в спектрах ИК и КР.

Вывод: квантовые расчеты геометрической структуры, а также колебательных состояний флавана представляют возможность дать интерпретацию колебательному спектру соединениям флаваноидов, что использованный метод функционала плотности DFT/B3LYP является надежным методом и хорошо описывает закономерность в поведении полос для сопряженных шестичленных циклов и замещенных бензола.

Впервые проведены исследования в ангармоническом приближении.

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ СОПРЯЖЁННО-ЦИКЛИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ****Пулин В.Ф., Суринская Т. Ю., Рыжова Е. В.***Саратовский государственный технический университет, Саратов*

Известно, что шестичленные циклические соединения (сопряженные) – это известные экотоксиканты, очень токсичны и представляют опасность для биологических объектов. Анализ адиабатических потенциалов затруднителен и он связан с отнесением фундаментальных колебаний, имеющих свойство с дейтерозамещенными. Их высокая степень опасности (токсичных веществ) исследователи заострили внимание на решении актуальных задач, связанных с разработкой надежных методов по обнаружению и количественному анализу токсичных соединений.

Спектроскопические методы позволяют установить связь их строения с их физико-химическими свойствами.

Базовая молекула диоксина ($C_4H_4O_2$) и дибензо-*p*-диоксина состоит из двух бензольных колец, соединенных кислородным мостиком.

Дан анализ ангармоническим колебаниям (имеет плоскую конфигурацию и симметрию D_{2h}). Сделано отнесение частот, проведен расчет электронной структуры. Родственным по электронной структуре ему является антрацен, по которому имеется надежный экспериментальный материал (по колебательному спектру). Дан ангармонический анализ с учетом резонансов Ферми и Дарлинг-Деннисона. Имеется незначительное расхождение квантовых расчетных данных с экспериментом по геометрии (в углах и длин их связей). При исследовании использовался квантовый метод функционала плотности DFT/B3LYP. Получено хорошее согласие с экспериментом. При расхождении расчетных данных с экспериментом используется масштабирование. Результаты расчета КР, частот, геометрии постоянных ангармоничности отражены в таблицах доклада.

Вывод:

1. Решение в ангармоническом приближении колебательных задач позволяет получать результаты параметров, имеющие хорошее согласие с экспериментом (ангармонизму подвержены валентные и деформационные колебания связей)

2. Масштабирующие соотношения позволяют проводить предсказательные расчеты фундаментальных колебаний

3. Резонанс Ферми подтверждает расщепление спектральных линий в ДД-диоксине

4. При переходе от антрацена к ДД-диоксину с заменой углеродного мостика на кислородный мало сказывается изменение частот и интенсивность линий. К сожалению, учет Резонанса Ферми и Дарлинг-Деннисона не приводит к лучшему согласию расчетных данных с экспериментом.

Цель исследований: выяснить результативность квантовых методов (*abinitio*) в предсказательных расчетах.

Впервые проведены исследования в ангармоническом приближении.

СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ШЕСТИЧЛЕННЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Пулин В.Ф., Суринская Т. Ю., Рыжова Е. В.

Саратовский государственный технический университет, Саратов

Урацил – это сложное молекулярное соединений. Он содержится во всех живых организмах. Базовыми фрагментами пиримидиновых оснований нуклеиновых кислот являются такие замещенные, как аденин, пурин, гуадин и ряд других. Их биологическая активность определяет многообразие таутомерных форм в разных фазовых состояниях. И для этих соединений используются методы колебательной спектроскопии при построении структурно-динамических моделей. Используется квантовый метод расчета параметров адиабатического потенциала (метод *abinitio*). Этот метод более объективный и надежный. Он реализован с помощью программного продукта *Gaussian* и стал возможен анализ колебательных спектров в ангармоническом приближении и построение структурно-динамических моделей урацила ($C_4N_2O_2H_4$) симметрия C_{2v} . Для построения структурно-динамических моделей урацила геометрические параметры взяты из толуола и ксилола.

Следует заметить, что незначительные изменения длин связей мало влияют на кинематическую часть Гамильтониана колебательной модели. При расчете частот учитывались ангармонические постоянные.

Дана интерпретация спектра: результаты квантовых расчетов параметров хорошо совпадают с экспериментом в ангармоническом приближении. Резонансы Ферми и Дарлинг-Деннисона не оказывают заметного влияния на положение полос и на перераспределение интенсивностей, не приводят к лучшему согласию. К лучшему согласию приводит учет ангармонизма. Высокочастотные яды загрязняют окружающую среду. Для их идентификации и уничтожения используют ИК и КР – методы спектроскопии.

Построены структурно-динамические модели токсичных соединений. Использовался метод функционала плотности для получения численного эксперимента.

Вывод: учет ангармонизма приводит к лучшему согласию с экспериментом. Зная геометрию и электронную структуру соединений, можно провести исследования колебательных спектров, которые несут информацию о строении и оптических свойствах. Метод функционала плотности определяет силовые постоянные и дает надежную интерпретацию колебательных спектров.

В расчетных таблицах приведены геометрические параметры, постоянные ангармоничности, частоты, ИК и КР спектры.

Впервые были проведены исследования в ангармоническом приближении.

МЕТОД НАХОЖДЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ СОСТОЯНИЙ ПРИ СКЕЛЕТНЫХ ТРАНСФОРМАЦИЯХ ЦИКЛООКТОТЕТРАЕНА

Родин Е.А.¹, Томилин О.Б.¹, Родионова Е.В.¹, Фомина Л.В.¹

¹Национальный исследовательский Мордовский государственный университет
им. Н. П. Огарева, ул. Большевикская 68, г. Саранск, Россия, evg.rodin54@gmail.com

Квантово-химическое описание пути реакции предполагает поиск и изучение структурных и энергетических характеристик реализуемых переходных состояний. Для нахождения возможных переходных состояний при скелетных трансформациях циклооктотетраена (ЦОТ) можно применить метод, основанный на моделировании пространственного строения молекул [N] аннуленов молекулярными графами [1].

В случае [8] аннулена возможно существование 96 изомеров переходных состояний, которые можно разбить на группы, каждая из которых соответствует определенному значению L, где L это число инверсий знака в системе базисных pz-АО, образующих связывающую МО.

В настоящей работе определены структуры и энергии 34 переходных и 11 основных состояний. Расчеты электронной структуры проводились в рамках метода DFT (B3LYP/6-31G) из пакета прикладных программ Firefly [2]. Характер экстремальных точек на ППЭ определялся из анализа собственных значений оператора Гесса.

Из полученных данных следует, что полная энергия переходных состояний увеличивается как внутри группы с фиксированным значением L, так ростом величины L (рис. 1). Имеющиеся данные позволили построить предполагаемые пути термической скелетной трансформации ЦОТ, в которых переходные состояния подбирались, исходя из структурного соответствия исходным реагентам и конечным продуктам. Достоверность предполагаемых путей скелетной трансформации подтверждалась расчетом внутренней координаты реакции методом Гонсалеса-Шлегеля [3].



Рисунок 1. Величины полных энергий переходных состояний ЦОТ

Полученные результаты скелетной трансформации ЦОТ, проходящей в бескислородной атмосфере, удовлетворительно соответствуют имеющимся теоретическим и экспериментальным данным [4].

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00588

1. E.V. Rodionova, O.B. Tomilin, L.V. Fomina // J. Phys. Chem. A *at press*
2. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.J., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. // J. Comput. Chem. 1993. V.14, P.1347–1363.
3. C. Gonzalez, H. B. Schlegel. // J. Phys. Chem., 1990, 94, 5523-5527.
4. M. Garavelli, F. Bernardi, A. Cembran, O. Castano, L.M. Frutos, M. Merchan, M. Olivucci // J. Am. Chem. Soc., 2002, V.124, P. 13770-13789.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СЛОЕВ ЛЕНГМЮРА НА ОСНОВЕ ДИФИЛЬНЫХ БЕТА-ДИКЕТОНОВ

Руднов П.С., Бузько В.Ю., Соколов М.Е., Панюшкин В.Т.

*Кубанский государственный университет, Ставропольская 149, г. Краснодар, Россия,
rups96@mail.ru*

Пленки Ленгмюра-Блоджет являются подходящими структурами устройств гибкой и прозрачной оптоэлектроники. Комплексные соединения на основе β -дикетонатных комплексов лантаноидов с протяженными гидрофобными заместителями в составе структуре β -дикетонатов являются хорошими и высокоустойчивыми для УФ-излучения люминесцентными материалами. К сожалению, в литературе крайне мало данных по характеристикам образования монослоев Ленгмюра и пленок Ленгмюра-Блоджет на основе β -дикетонатов.

Нами квантовохимическим полуэмпирическим методом AM1 были смоделированы структуры интересующих замещенных протяженными алкильными заместителями и была обнаружена роль длины гидрофобного заместителя на энергетику гидратации и образования кластеров на водной подложке. По причине крайне высоких затрат машинного времени при использовании квантовохимического метода AM1 дальнейшее модельное образование монослоев Ленгмюра и пленок Ленгмюра-Блоджет на основе интересующих β -дикетонатов проводилось методом молекулярной механики с использованием силового ММ+ в кластерах размерами 6×6 молекул дикетона на подслое молекул воды от 2970 до 120 молекул и степени сжатия от 64 до $19 \text{ \AA}^2/\text{молекулу}$.

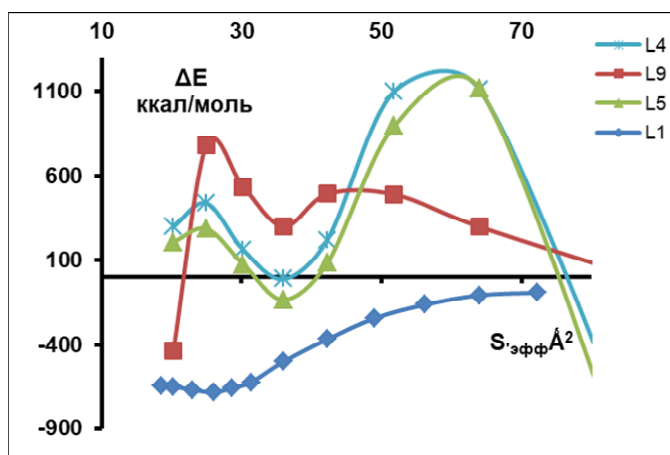


Рисунок 1. Энергия образования модельного монослоя Ленгмюра молекулами дикетона на нанопленке воды

3-пальметоилпентан-2,4-дион [L1], 3-(н-пентадецил)-2,4-пентандиона [L2], 3-тетрадецилпентан-2,4-дион [L3], гексадецил-3-оксобутаноат [L4], октодекан-2,4-дион [L5]

Обнаружено, что предельные площади поверхности изученных соединений в монослое Ленгмюра на поверхности водной фазы составляют $36 \pm 1 \text{ \AA}^2/\text{молекулу}$ для соединения L3, $36 \pm 1 \text{ \AA}^2/\text{молекулу}$ для соединения L4, $36 \pm 1 \text{ \AA}^2/\text{молекулу}$ для соединения L5, $25,5 \pm 1 \text{ \AA}^2/\text{молекулу}$ для соединения L1, $26 \pm 1 \text{ \AA}^2/\text{молекулу}$ для соединения L2. Энергетика образования монослоя Ленгмюра на основе изученных дикетонатов в расчете на одну структурную единицу дикетона составляет $-148,7 \text{ кДж/моль}$ для соединения L2, $-19,2 \text{ кДж/моль}$ для соединения L5, $-18,07 \text{ кДж/моль}$ для соединения L3, $-17,22 \text{ кДж/моль}$ для соединения L4, $-114,6 \text{ кДж/моль}$ для соединения L1.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ БИЯДЕРНЫХ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ ДИФТОРИДА БОРА С СУЛЬФИДНОЙ, ДИСУЛЬФИДНОЙ И ДИСЕЛЕНИДНОЙ ГРУППАМИ

Самойлов И.С.¹, Тихонов С.А.², Свистунова И.В.², Борисенко А.В.³, Вовна В.И.²

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7, г. Санкт-Петербург, Россия, samoylov125rus@mail.ru

²Дальневосточный федеральный университет, ул. Суханова 8, г. Владивосток, Россия

³Владивостокский филиал Российской таможенной академии, ул. Стрелковая 16В г. Владивосток, Россия

Ацетилацетонат дифторида бора является простейшим соединением среди β -дикетонатов дифторида бора, которые обладают интенсивной люминесценцией в растворах и кристаллах, что определяет перспективны использования подобных веществ в качестве оптических материалов. Для осуществления направленного синтеза новых люминофоров необходимо выявлять электронные эффекты замещения и взаимосвязи «строение-свойство» хелатных комплексов бора. В настоящее время доступно очень мало информации о влиянии заместителей в γ -положении на свойства β -дикетонатов дифторида бора [1,2]. Использование методов рентгеновской фотоэлектронной (РФЭС) и абсорбционной спектроскопии, а также квантовой химии позволило получить достоверную информацию об электронной структуре ацетилацетоната дифторида бора трех его производных.

Абсорбционные спектры в растворе гексана получены на спектрометре Helios α . РФЭС спектры сняты на высоковакуумном фотоэлектронном спектрометре с полусферическим электростатическим анализатором и источником излучения $MgK\alpha$ ($h\nu=1253,6$ эВ). Выбор расчетного метода обусловлен хорошей корреляцией результатов моделирования электронного строения хелатных комплексов бора с данными метода фотоэлектронной спектроскопии [3]. Расчеты электронной структуры в приближениях DFT и TDDFT проводились с помощью программного пакета GAMESS с использованием функционалов B3LYP и CAMB3LYP с базисом атомных функций def2-TZVPP.

В соответствии с результатами моделирования в ряду биядерных соединений наблюдается смешивание π_3 -орбиталей хелатного лиганда и орбиталей локализованных преимущественно на γ -заместителях, что определяет дестабилизацию уровня высшей заполненной молекулярной орбитали (ВЗМО) на 0,4-0,6 эВ, в сравнении с мономером. Положительно заряженный фрагмент $C(CH_3)-CX-C(CH_3)$ обуславливает эффект поля, который влияет на энергии орбиталей противоположного хелатного цикла и стабилизирует уровни низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО) на 0,3-0,4 эВ и С 1s-уровни на 0,5-1,2 эВ. При переходе от мономера к биядерным комплексам уменьшается величина энергетической щели ВЗМО-НСМО, что определяет батохромный сдвиг длинноволновой полосы абсорбционного спектра. С использованием DFT аналога теоремы Купманса интерпретированы широкие полосы РФЭС спектров валентных и остовных уровней.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Государственного задания по НИР № 3.2168.2017/4.6.

1. Svistunova I.V., Fedorenko E.V., α -Substituted boron difluoride acetylacetonates // Russ. J. Gen. Chem. 2008, V. 78, p. 1515–1523.
2. Tikhonov S.A., Svistunova I.V., Samoilov I.S., Osmushko I.S., Borisenko A.V., Vovna V.I., Electronic structure of binuclear acetylacetonates of boron difluoride // J. Mol. Struct. 2018, V. 1160, p. 92–100.
3. Osmushko I.S., Vovna V.I., Tikhonov S.A., Chizhov Y.V., Krauklis I.V., Application of DFT for the modeling of the valence region photoelectron spectra of boron and d-element complexes and macromolecules // Int. J. Quantum Chem., 2016, V. 116, p. 325–332.

ГЕКСАФТОРОСИЛИКАТЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С НИКОТИНАМИДОМ: СИНТЕЗ, ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Санникова В.А.

*Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева, ул. Весенняя 28
г. Кемерово, Россия, taskaeva.viktoriya@mail.ru*

Гетероциклические соединения, особенно N-донорные лигандные системы, играют немаловажную роль в жизнедеятельности живых организмов. Они являются компонентами многих лекарств и витаминов. Среди них никотинамид занимает видное место. Координационные соединения металл-биоэлементов с никотинамидом представляют интерес не только как потенциальные биоактивные вещества, но и как комплексы с амбидантатными лигандами. Молекула никотинамида имеет три потенциальных донорных атома: азот пиридинового кольца, азот аминогруппы и кислород карбонильной группы. Предпочтительно никотинамид координируется монодентатно через атом азота пиридинового кольца, а его амидная группа участвует в образовании водородных связей. Способ координации никотинамида зависит от присутствия конкурирующих лигандов и от их стехиометрического соотношения [1, 2].

Синтезированы соединения $MSiF_6 \cdot nNA \cdot nH_2O$, где $M - Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}$; NA - никотинамид, изученные методами химического, ИК-спектроскопического анализов.

Синтезы проводили путем смешения водных растворов комнатной температуры никотинамида (0,71 г; 0,006 моль в 10 мл H_2O) и гексафторосиликата кобальта(II) (0,92 г; 0,003 моль в 10 мл H_2O); никотинамида (0,024 г; 0,002 моль в 10 мл H_2O) и гексафторосиликата никеля(II) (0,30 г; 0,001 моль в 10 мл H_2O); никотинамида (0,24 г; 0,002 моль в 10 мл H_2O) и гексафторосиликата меди(II) (0,30 г; 0,002 моль в 10 мл H_2O); никотинамида (0,94 г; 0,008 моль в 10 мл H_2O) и гексафторосиликата цинка(II) (1,26 г; 0,004 моль в 10 мл H_2O). Полученные растворы оставляли для медленной кристаллизации при комнатной температуре. Образовавшиеся через несколько дней кристаллы отделяли от маточного раствора фильтрованием и сушили на воздухе. Химический анализ на содержание меди выполнен фотоколориметрическим методом; кобальта, никеля и цинка – гравиметрическим. ИК спектры соединений в диапазоне волновых чисел $4000-500\text{ см}^{-1}$ записаны на ИК Фурье спектрометре Инфралюм-ФТ 801. Образцы для съемки запрессовывали в таблетки в матрицу KBr . Полосы поглощения пиридинового кольца никотинамида наблюдаются в диапазонах $1593-1424$, $1340-1231$ и $1029-970\text{ см}^{-1}$ в то время как в спектре комплексов находятся в пределах $1623-1439$ и $1075-1065\text{ см}^{-1}$. Смещение полос в высокочастотную область свидетельствует об образовании связи через азот пиридинового кольца [3]. Полосы поглощения в области $3370-3621\text{ см}^{-1}$ в соединениях подтверждают присутствие воды.

1. Köse D. A., Necefo lu H. Synthesis and characterization of bis(nicotinamide) m-hydroxybenzoate complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) // J. of Thermal Analysis and Calorimetry: An International Forum for Thermal Studies. – 2008. – Vol. 93, 2. – P. 509–514.
2. Кристаллическая и молекулярная структура бис(формиато)-бис(амидоникотината)-акво меди (II) / А.С. Анцышкина, М.А. Порай-Кошиц, М. Гандлович, М. Дунай-Юрчо, Г.Г. Садиков, Г.В. Цинцадзе // Коорд. химия. – 1979. – Т. 5, № 11. – С. 1716 – 1722.
3. Thermal, spectroscopic and structural studies of zinc(II) complex with nicotinamide // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2009. – Vol. 96, 1. – P. 255 – 260.

КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Шлыков С. А.¹, Кузьмина Л. Е.¹, Чан Динь Фиен^{2,3}

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр. 7, г. Иваново, 153000, Россия, e-mail: shlykov@isuct.ru

²Вьетнамско-российский тропический центр, г. Ханой, Вьетнам

³Институт исследований и развития, Университет в Дананге, г. Дананг, Вьетнам

Структура и конформационные свойства кремнийорганических соединений на основе циклогексана изучаются в лаборатории электронографии в течение последнего десятилетия в сотрудничестве с коллегами из Иркутска, Рейкьявика, Потсдама, Санкт-Петербурга. Около 30 структур были обнаружены методом газовой электронографии (ЭГ), ЯМР, КР и ИК-спектроскопии и квантовохимических расчетов (КХ) в газе и конденсированных состояниях.

В этих исследованиях основной интерес представляют следующие аспекты: (1) конформационное предпочтение между аксиальными (Ax) и экваториальными (Eq) положениями заместителя относительно шестичленного цикла; (2) взаимное влияние заместителей и их ориентация относительно цикла; (3) тенденции в изменении конформационного состава при переходе от газа к конденсированному состоянию (чистые жидкости или растворы); (4) пути перехода и барьеры для внутримолекулярных инверсий.

Недавно нами были проведены исследования для цианоциклогексана **1**, 1-(N, N-диметиламино)-1-силациклогексана **2** и 1-(N, N-диметиламино)-1-фенил-1-силациклогексана **3**. Рассчитанные вклады ΔH и ΔS в величину ΔG (рис.1), иллюстрируют различную «предсказательную способность» теоретических методов. Внутримолекулярное вращение группы NMe_2 в Eq-конформере **2** было исследовано синхронным сканированием двух углов: наклона α и поворота γ (Рис. 2).

Установлено, что конфигурации связей при атоме азота для **2** и **3** близки к плоской, с суммой валентных углов $350-355^\circ$, что сильно отличается от тех аналогов, в которых атом N связан с атомом углерода, а не с атомом кремния.

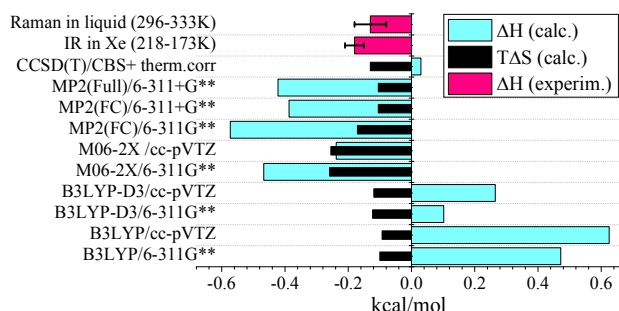


Рисунок 1. Теоретические соотношения ΔH и ΔS для равновесия $Eq \leftrightarrow Ax$ в **1**, рассчитанные в данной работе, наряду с литературными данными: CCSD(T)/CBS+therm.corr., ИК и КР.

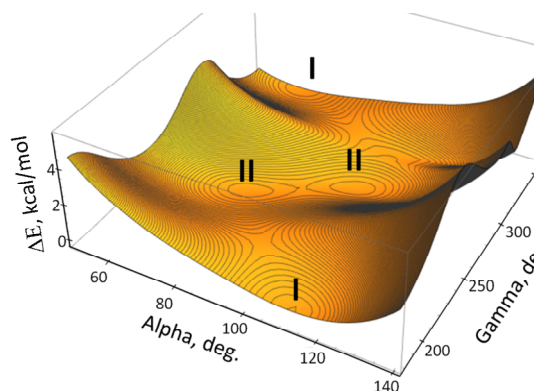


Рисунок 2. Поверхность потенциальной энергии ориентации группы NMe_2 относительно шестичленного цикла для **2**.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект 4.3232.2017 / 4.6).

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ АССОЦИАТЫ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Шугуров С.М., Лопатин С.И., Панин А.И.

Санкт-Петербургский государственный университет, Университетский пр. 26, г. Иваново, Россия, s.shugurov@spbu.ru

В настоящей работе впервые экспериментально определены стандартные термодинамические характеристики более 50 газообразных неорганических ассоциатов различной природы. Полученные результаты, позволили предложить новый способ оценки энтальпий атомизации и образования ассоциатов в газовой фазе, распространяющийся на кислородные, галогенидные, сульфидные и карбидные ассоциаты..

Работа выполнена на масс-спектрометре MS-1301. Образцы для синтеза ассоциатов испаряли из платиновых, молибденовых, вольфрамовых и керамических камер, нагреваемых электронной бомбардировкой или печью сопротивления. Температуру измеряли оптическим пирометром ЭОП-66 или платина-платиноридиевой термопарой. Расчет структур и молекулярных параметров проводился в рамках теории возмущений Меллера-Плессета или методом функционала плотности DFT с использованием различных функционалов. При этом использовались различные базисные наборы качества не ниже TZV.

В результате работы были экспериментально определены термодинамические свойства различных кислородных и сульфидных ассоциатов в газовой фазе. Синтезированы кислородсодержащие ассоциаты германия, олова и свинца, молибдаты и вольфраматы ванадия, титана и церия для которых определены величины стандартных энтальпий образования.

Для корректной оценки величин энтальпий атомизации и образования ассоциатов в газовой фазе, в представленной работе предложено построить геометрические плоскости кислородных и галогенидных ассоциатов, используя имеющиеся к настоящему моменту совокупность экспериментально полученных данных. По осям абсцисс и ординат этой зависимости откладываются энтальпии атомизации оксидов или галогенидов, образующих данный ассоциат, а по аппликате – величина энтальпии атомизации ассоциата. Зависимость можно представить в виде уравнения (на примере кислородсодержащих ассоциатов):

$\Delta_{\text{at}}H^{\theta}(\text{кислородсодержащая соль, газ, 298}) = \kappa \Delta_{\text{at}}H^{\theta}(\text{оксид1, газ, 298}) + l \Delta_{\text{at}}H^{\theta}(\text{оксид2, газ, 298}) + m$

Коэффициенты κ , l и m составляют 0.934 1.011 и 482 соответственно. Или графически:

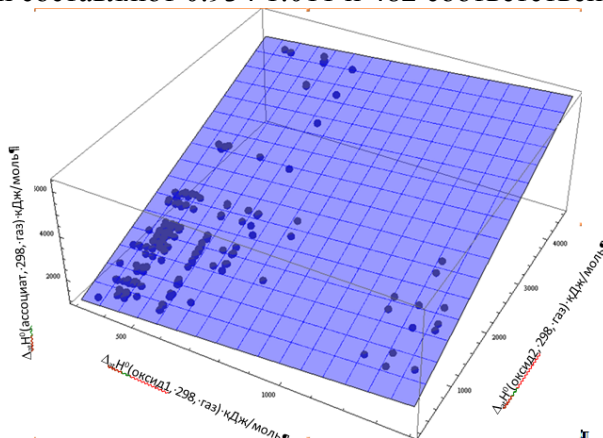


Рисунок 1. Зависимость энтальпий атомизации ассоциатов, от энтальпий атомизации катион и анионообразующих оксидов

Данное уравнение позволяет оценивать энтальпии атомизации кислородных ассоциатов в газовой фазе вне зависимости от достаточности или недостатка экспериментальных данных.

ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3(\text{HMPA})_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$) МЕТОДАМИ РФЭС И ТФП

Вовна В.И.¹, Шурыгин А.В.¹, Короченцев В.В.¹

¹Дальневосточный федеральный университет, о. Русский, п. Аякс 10, кампус ДВФУ,
 Владивосток, Россия, shurygin.av@dvfu.ru

Уникальные люминесцентные свойства редкоземельных комплексов делают их очень доступными для использования в высокочувствительных детекторах с механолюминесцентными датчиками.

Исследователи предложили различные механизмы возбуждения механолюминесценции в комплексах лантанидов, включая пьезоэлектрические явления. Разрушения в таких материалах приводит к появлению противоположного заряда на разных поверхностях кристалла при достаточно высоких напряжениях, обеспечивающих разряд (106-108 В / см). Поскольку механизм механолюминесценции соединений лантанидов носит спорный характер, исследования взаимосвязей между их структурой и свойствами механолюминесценции очень актуальны.

В работе исследовались аддукты нитратов $\text{Sm}(\text{III})$ и $\text{Eu}(\text{III})$ с тремя лигандами гексаметилтриамидофосфата, структура приведена на рисунке 1.

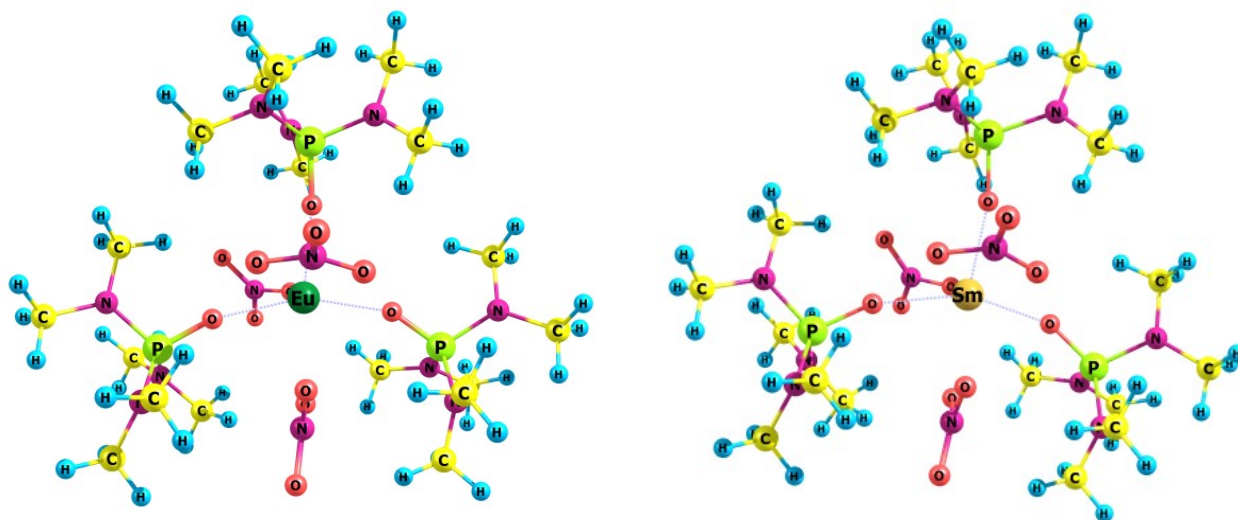


Рисунок 1. Структура молекул тетрабромтиофена и тетрабромселенофена

В результате теоретических исследований мы получили геометрическую структуру, электронную структуру, малликовские заряды, построить корреляционные диаграммы молекулярных орбиталей. Проведение моделирование спектров поглощения позволило нам определить механизм переноса энергии с ВЗМО на НСМО. Экспериментальное исследование методом РФЭС позволило получить информацию о структуре валентных и основных электронных уровней.

Имеющиеся данные позволили нам определить взаимосвязи между электронной структурой и свойствами механолюминесценции, и механизмы возбуждения при физическом воздействии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Государственного задания по НИР №3.2168.2017/4.6 Дальневосточного федерального университета.

ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА БОРФТОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНА С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Сидорин А.Е., Тихонов С.А.

¹Дальневосточный федеральный университет, ул. Суханова 8, г. Владивосток, Россия,
sae94@mail.ru

Борфторидные комплексы дипирролилметена (BODIPY) обладают люминесцентными свойствами, что определяет перспективы использования материалов на основе BODIPY в качестве активных компонентов солнечных коллекторов, биомолекулярных меток, оптических хемосенсоров и других функциональных материалов. Добавление заместителей в положениях 1-8 (рис. 1) существенно изменяет структуру верхних валентных и нижних вакантных уровней BODIPY. Поэтому изучение электронной структуры и эффектов замещения производных BODIPY открывает возможности для направленного синтеза соединений с заданными спектральными характеристиками. Совместное использование методов фотоэлектронной спектроскопии, абсорбционной спектроскопии, а также результатов расчетов в приближениях DFT и TDDFT позволило выявить взаимосвязи «электронное строение-свойство» в ряду пяти 8-CF₃-BODIPY с ароматическими заместителями в положениях 3 и 5.

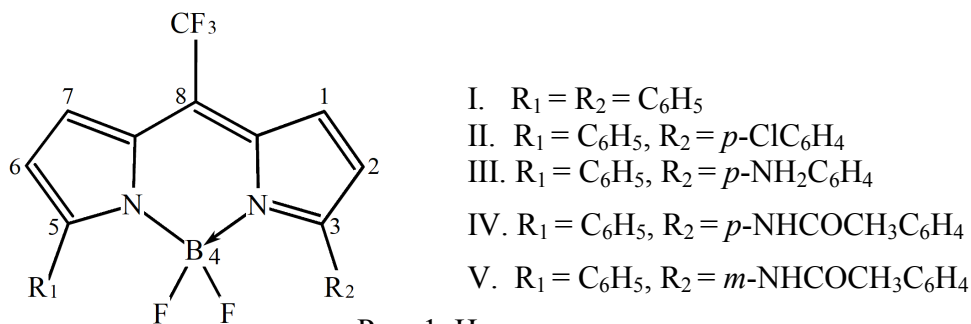


Рис. 1. Исследованные соединения.

Образцы предоставлены сотрудниками лаборатории неперехватных гетероатомных соединений ИрИХ СО РАН. Абсорбционные и люминесцентные спектры в растворах получены в ДВФУ. Рентгеновские фотоэлектронные спектры сняты на высоковакуумном фотоэлектронном спектрометре с полусферическим электростатическим анализатором и источником излучения MgKα (1253,6 эВ). Выбор расчетного метода обусловлен хорошей корреляцией результатов моделирования электронного строения хелатных комплексов бора с данными методов фотоэлектронной спектроскопии [1]. Расчеты электронной структуры в приближениях DFT и TDDFT проводились с помощью программного пакета GAMESS v.16 с использованием функционала CAMB3LYP и базисного набора def2-TZVP.

В ряду всех исследованных соединений наблюдается корреляция высших заполненных и низших свободных молекулярных орбиталей, что определяет одинаковую природу длинноволновых полос оптических спектров. Электронные эффекты замещения слабо влияют на энергии переходов S₀-S₁, которые соответствуют длинноволновым полосам абсорбционных спектров. Для комплексов II-V с использованием приближения замороженных орбиталей интерпретированы РФЭС спектры C 2s-, O 2s-, F 2s-, N 2s-, C 1s- и F 1s-электронов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-33-00197/18).

1. Osmushko I.S., Vovna V.I., Tikhonov S.A., Chizhov Y.V., Krauklis I.V., Application of DFT for the modeling of the valence region photoelectron spectra of boron and d-element complexes and macromolecules // Int. J. Quantum Chem., 2016, V. 116, p. 325–332.

ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ФОРМАЗАНАТОВ БОРА С АРОМАТИЧЕСКИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Сидорин А.Е.¹, Тихонов С.А.¹, Самойлов И.С.², Борисенко А.В.³, Вовна В.И.¹

¹*Дальневосточный федеральный университет, ул. Суханова 8, г. Владивосток, Россия,
sae94@mail.ru*

²*Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7, г. Санкт-Петербург, Россия*

³*Владивостокский филиал Российской таможенной академии, ул. Стрелковая 16В г. Владивосток, Россия*

Формазанаты бора обладают интенсивной люминесценцией, что определяет их использование в качестве наноструктурированных оптических материалов. Подробное исследование электронной структуры формазанатов бора и их прекурсоров открывает возможности для направленного синтеза новых соединений с заданными люминесцентными свойствами. Наиболее достоверную информацию об электронном строении химических соединений можно получить при совместном применении методов ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС) и квантовой химии. Ранее [1] мы успешно использовали метод теории функционала плотности (DFT) для моделирования электронной структуры и интерпретации фотоэлектронных спектров хелатов бора в приближении замороженных орбиталей. Неэмпирический метод OVGF [2] является приближением 3-го порядка и представляет собой узкоспециализированный подход для расчета энергий переходов в катионные состояния. Использование данных УФЭС и результатов расчетов методами DFT и OVGF позволило провести анализ электронных эффектов замещения в ряду четырех соединений: $X(N(R_1)-N-C(R_3)-N-N(R_5))$, где $X=H$, $(CH_3COO)_2B$; $R_1=R_5=C_6H_5$, $o-CH_3C_6H_5$; $R_3=H$, NO_2 .

УФЭС спектры паров получены на модифицированном электронном спектрометре ES-3201 с монохроматическим источником излучения He I ($h\nu = 21,2$ эВ). Расчеты методом DFT велись с помощью пакета программ GAMESS v.16. Оптимизация геометрии комплексов в состоянии S_0 проводилась с использованием базиса Def2-SVP и гибридного функционала B3LYP. С целью интерпретации фотоэлектронных спектров в приближении замороженных орбиталей получены данные об электронной структуре комплексов в основном состоянии по результатам DFT расчетов в 19 различных функционалах (базис cc-PVTZ). Моделирование процессов ионизации методом OVGF осуществлялось с помощью программного пакета GAUSSIAN 16 с применением базиса cc-PVDZ.

Моделирование электронной структуры исследованных комплексов методами DFT и OVGF показало заметное смешивание π -орбиталей хелатного и бензольных циклов, что также характерно для β -дикетонатов бора. Определено влияние комплексообразователя и заместителя R_3 на электронную структуру изученных соединений. Результаты моделирования методом OVGF хорошо согласуются с экспериментом, что позволило однозначно интерпретировать фотоэлектронные спектры. Максимальная ошибка определения первой энергии ионизации составляет 0,3 эВ. Для расчетов в приближении DFT с использованием функционалов CAMB3LYP, wB97x и M05-2X наблюдается качественное согласие одноэлектронных энергий Кона-Шама с данными УФЭС.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Государственного задания по НИР № 3.2168.2017/4.6.

1. Osmushko I.S., Vovna V.I., Tikhonov S.A., Chizhov Y.V., Krauklis I.V., Application of DFT for the modeling of the valence region photoelectron spectra of boron and d-element complexes and macromolecules // Int. J. Quantum Chem., 2016, V. 116, p. 325–332.
2. Niessen W., Schirmer J., Cederbaum L.S., Computational methods for the one-particle Green's function // Comp. Phys. Rep., 1984, V. 1, p. 57–125.

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ NbX₄ (X=Cl, Br, I): КВАНТОВАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОНОГРАФИЯСлизнев В.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет, НИИ термодинамики и кинетики химических процессов, Шереметевский пр. 7, г. Иваново, Россия, sliznev@isuct.ru

Согласно данным масс-спектральных и электронографических (ЭГ) экспериментов молекулы тетрагалогенидов ниобия существуют в газовой фазе в интервале температур 400-600°C. Изучение строения этих молекул осложнено тем, что основное электронное состояние тетраэдрической конфигурации является дважды вырожденным ²E, а при учете спин-орбитальных взаимодействий – 4-хкратно вырожденным, ²G_{3/2}. В результате 8 из 9-ти колебательных координат являются активными в эффекте Яна-Теллера и тетраэдрическая конфигурация будет искажена в направлении структур симметрии D₂, D_{2d} и C_{2v}. Проведенные нами расчеты в приближении CASSCF+SO-MCQDPT2 показали, что единственному минимуму на нижнем листе ППЭ соответствует сжатая конфигурация симметрии D_{2d}, а вытянутая структура отвечает седловой точке 1-го порядка и ее относительная энергия определяет высоту барьера в желобе ППЭ. Энергия ян-теллеровской стабилизации (ΔE_{JT}) и высота барьера (h) убывают при переходе от NbCl₄ (ΔE_{JT}=438 см⁻¹, h=179 см⁻¹) к NbI₄ (ΔE_{JT}=105 и h=35 см⁻¹).

В ЭГ исследовании [1] для всех трех молекул были получены наборы термических усредненных r_g-параметров и амплитуд колебаний (l_g) и в рамках гармонической модели потенциальной поверхности найдены величины равновесных параметров. В условиях нескольких пересекающихся поверхностей, низких величин ΔE_{JT} и h и высоких температур эксперимента использование гармонического приближения для нахождения равновесных параметров вряд ли является обоснованным. В этой ситуации сопоставление «эксперимент-теория» возможно на уровне термических усредненных параметров. Теоретические значения эффективных параметров получены с использованием теоретической функции радиального распределения (F(r)), вычисленной при температуре ЭГ эксперимента [1].

При вычислении F(r) пересекающиеся 3N-6-мерные ППЭ, полученные в численном виде, были описаны аналитически с помощью инкрементационных потенциалов:

$$\Delta E^{\pm}(Q_1, \dots, Q_9) = E^{\pm}(Q_1, \dots, Q_9) - E_0 = \sum_i \Delta E_i^{\pm}(Q_i) + \sum_{i < j} \Delta E_{ij}^{\pm}(Q_i, Q_j) + \sum_{i < j < k} \Delta E_{ijk}^{\pm}(Q_i, Q_j, Q_k) + \dots,$$

где $\Delta E_i^{\pm}(Q_i) = E_i^{\pm}(Q_i) - E_0$, $\Delta E_{ij}^{\pm}(Q_i, Q_j) = E_{ij}^{\pm}(Q_i, Q_j) - \sum_{s \in \{i, j\}} \Delta E_s^{\pm}(Q_s) - E_0$ и т.д., Q_i –

симметризованные комбинации локальных декартовых координат. Значения эффективных параметров приведены в таблице.

Таблица. Значения параметров r_g и l_g (Å) по данным расчета и ЭГ эксперимента [1].

	NbCl ₄		NbBr ₄		NbI ₄	
	расчет	ЭГ	расчет	ЭГ	расчет	ЭГ
r _g (Nb-X)	2.266	2.279(5)	2.411	2.418(5)	2.601	2.623(6)
l _g (Nb-X)	0.069	0.073(2)	0.068	0.074(2)	0.073	0.073(2)
r _g (X...X)	3.673	3.692(17)	3.912	3.921(16)	4.224	4.246(14)
l _g (X...X)	0.278	0.275(11)	0.265	0.271(15)	0.265	0.251(8)

Благодарность. Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку работы (проект N 16-03-00855А); министерство науки и высшего образования РФ (грант N 4.3232.2017/4.6) за обеспечение вычислительными ресурсами.

1. Giricheva N.I., Girichev G.V. Molecular structure of niobium tetra- and oxytrihalides // J. Mol. Struct., 1999, v. 484, N1-3, p.1-9

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА ЯНА-ТЕЛЛЕРА В МОЛЕКУЛАХ NbBr_4 И NbI_4

Слизнев В.В., Смородин С.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет, НИИ термодинамики и кинетики химических процессов, Шереметевский пр. 7, г. Иваново, Россия, sliznev@isuct.ru

Все расчеты проведены с использованием программы GAMESS-US методом CASSCF с последующим учетом динамической корреляции электронов в рамках многоконфигурационной квазивыврожденной теории возмущений 2-го порядка (MCQDPT2).

Для молекулы NbBr_4 проведены как с непосредственным учетом всех электронов (валентно-трехэкспонентные базисы и учет скалярных релятивистских эффектов в приближении Дугласа-Кролла-Гесса 3-го порядка), так и с применением релятивистских эффективных основных псевдопотенциалов (RECP) и валентно-трехэкспонентные базисов для внешних оболочек. Для NbI_4 было использовано только приближение RECP. Спин-орбитальное взаимодействие было учтено с использованием полного спин-орбитального оператора Брейта-Паули (SO-MCQDPT2). Расчеты с использованием RECP приводят результатам, близким к полученным с полноэлектронным базисом.

Основное состояние тетраэдрической конфигурации NbBr_4 и NbI_4 – орбитальный терм 2E или порожденный им спин-орбитальный терм $^2G(3/2)$. Согласно данным метода MCQDPT2/RECP относительная энергия первого возбужденного состояния 2T_2 равна ~ 9945 и 9613 см^{-1} для NbBr_4 и NbI_4 , соответственно. Минимуму соответствует сжатая D_{2d} структура с параметрами: $R_e(\text{Nb-Br})=2.396 \text{ \AA}$, $\alpha_e(\text{BrNbBr})=116.3^\circ$, $R_e(\text{Nb-I})=2.585 \text{ \AA}$, $\alpha_e(\text{INbI})=113.5^\circ$. Относительные энергии тетраэдрической структуры (энергия ян-теллеровской стабилизации) и вытянутой D_{2d} конфигурации (высота барьера в желобе ян-теллеровской поверхности) равны, соответственно, 269 и 104 см^{-1} для NbBr_4 и 102 и 35 см^{-1} для NbI_4 . Влияние учета спин-орбитального взаимодействия на параметры конфигураций симметрии D_{2d} , высоту барьера и энергию ян-теллеровской стабилизации невелики. Потенциальные кривые, полученные при сканировании вдоль колебательной координаты e , показаны на рисунке.

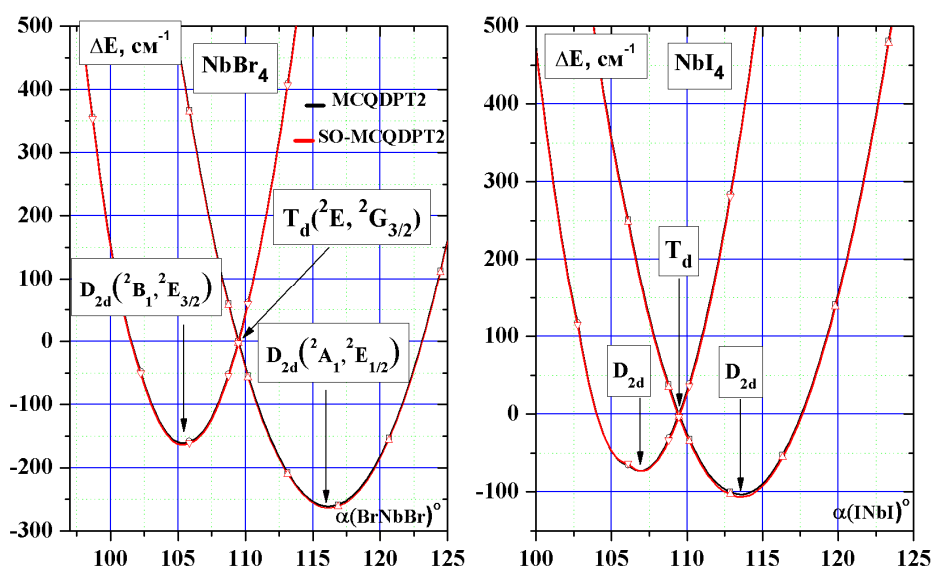


Рисунок. Зависимость относительной энергии (ΔE) от валентного угла α для основного состояния молекул NbBr_4 и NbI_4 (расчет в приближениях MCQDPT2 и SO-MCQDPT2)

Благодарность. Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку настоящей работы (проект N 16-03-00855A) ; министерство науки и высшего образования РФ (грант N 4.3232.2017/4.6) за обеспечение вычислительными ресурсами.

ВЫСОКОТОЧНОЕ ОПИСАНИЕ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ ТРАНСУРАНОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ: МОЛЕКУЛЫ AmO И AmO⁺

Смирнов А.Н., Соломоник В.Г.

Ивановский государственный химико-технологический университет

Соединения актиноидов находят широкое применение в различных областях науки и техники. Тем не менее информация об их свойствах весьма неполна. В особенности это касается соединений трансурановых элементов, проявляющих заметную радиоактивность.

В нашем исследовании разработан и на примере молекул AmO и AmO⁺ впервые испытан новый метод, ориентированный на высокоточное описание как термодинамических, так и спектроскопических свойств соединений такого рода. Метод основан на вычислении вкладов в энергию системы разной природы на различных уровнях теории. Точность результатов обеспечивается проверкой сходимости каждого из вкладов при расширении многоэлектронного и одноэлектронного базисов с экстраполяцией к пределу полного базисного набора CBS. Сначала энергия вычисляется методом связанных кластеров CCSD(T) с учетом остожно-валентной электронной корреляции. Далее в качестве поправок определяются вклады в энергию от спин-орбитального взаимодействия (ΔSO) и электронных возбуждений высших порядков (ΔHO). Для рассматриваемых молекул величины ΔSO были найдены методом ССП с применением четырехкомпонентного релятивистского гамильтониана Дирака-Кулона. Поправки ΔHO получены в приближении CCSDT(Q).

Рассчитанный нами первый потенциал ионизации (IP_1) атома америция в пределах 1 см⁻¹ совпадает с опытными данными (48182 см⁻¹), а точность второго и третьего потенциалов ионизации, предсказываемых теорией, $IP_2 = 96116$ см⁻¹ и $IP_3 = 178474$ см⁻¹, существенно превосходит имеющиеся в литературе оценки: 94000 ± 3000 см⁻¹ и 175000 ± 3000 см⁻¹ соответственно.

Полученные результаты для молекул AmO и AmO⁺ (табл. 1) также обладают очень высокой точностью. Энергии диссоциации согласуются с экспериментальными данными в пределах их погрешности, чего не было достигнуто в предыдущих квантово-химических работах, пренебрегавших SO-взаимодействием. Интересно отметить, что рассчитанные нами константы молекулы AmO в совокупности с известными из опыта молекулярными параметрами ThO и UO свидетельствуют о проявлении актиноидного сжатия в рассматриваемом ряду соединений и о близкой к линейной зависимости величин r_e и ω_e от порядкового номера актиноида в периодической системе элементов.

Таблица 1. Параметры молекул AmO и AmO⁺ (r_e – Å, ω_e – см⁻¹, D_0 – ккал/моль, IP_1 – эВ) и их сравнение с экспериментом

	AmO ($X^8\Sigma^-$)				AmO ⁺ ($X^7\Sigma^-$)		
	r_e	ω_e	D_0	IP_1	r_e	ω_e	D_0
CCSD(T)/CBS	1.8158	853.0	121.8	6.27	1.7737	909.7	113.7
ΔHO	0.0091	-32.4	1.5	0.00	0.0077	-28.0	1.7
ΔSO	0.0090	-3.7	21.0	-0.04	0.0087	-2.9	21.0
Теория, итог	1.8339	816.9	144.3	6.23	1.7901	878.8	136.4
Опыт [1]			139±8	6.2±0.2			134±7

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 4.3232.2017/4.6).

1. Marçalo J., Gibson J.K. // J. Phys. Chem. A, 2009, V.113, p.12599–12606.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРИЧИНЫ КАЖУЩИХСЯ ПАРАДОКСОВ В ЭНЕРГЕТИКЕ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ НА БАЗЕ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ ОКИСЛИТЕЛЕЙ И МЕТАЛЛОВ

Согласнова С.И., Лемперт Д.Б.

*Институт проблем химической физики РАН, пр-т академика Семенова, 1, г. Черноголовка,
Россия, soglasn@icp.ac.ru*

При использовании алюминия как энергетического компонента в смесевых твердых ракетных топливах величина удельного импульса (I_{sp}) обычно растет с ростом содержания алюминия (Al) до 14-18% в композиции. Величина этого роста зависит от энтальпии образования окислителя ΔH_f° (чем выше, тем рост I_{sp} меньше), от коэффициента обеспеченности окислителя кислородом α ($\alpha = (2O + F)/(4C + H)$) (чем выше, тем рост I_{sp} больше) [1]. И, как правило, кривая роста I_{sp} от доли Al имеет такой вид, как на кривой 1 (см. рис.1), т.е. $\delta^2(I_{sp})/\delta Al < 0$, и максимум по величине I_{sp} наступает при содержании Al до 18% (в зависимости от ΔH_f° окислителя). Однако, в последние годы стали замечать, что иногда наблюдаются аномалии в этой зависимости - наличие небольшого минимума в величине I_{sp} при небольших содержаниях Al (как, например, на кривых (см. рис.2)).

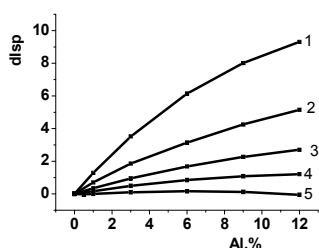


Рис.1. Прирост I_{sp} при введении Al (сверх 100%) в рецептуру 14% связующее $C_3H_6N_2O_2$ ($\Delta H_f^\circ = 0$ кДж/кг) + 86% окислителя $C_4H_4N_8O_{12}$. ΔH_f° окислителя от -2090 (кривая 1) до +2090 (кривая 5) кДж/кг

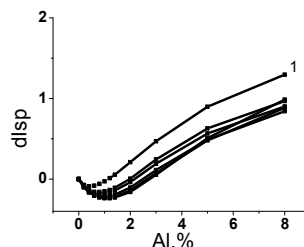


Рис.2. Прирост I_{sp} при введении Al (сверх 100%) в рецептуру 14% связующее $C_3H_6N_2O_2$ ($\Delta H_f^\circ = 0$ кДж/кг) + 86% окислителя, окислитель $C_4H_xN_8O_{10}F_2$ ($\Delta H_f^\circ = 0$ кДж/кг) при разных содержаниях водорода в окислителе. 1. $x=6$ остальные - $x=1-4,5$.

Такие минимумы наиболее ярко проявлялись на рецептурах с высокоэнтальпийными окислителями, содержащими фтор. Для выяснения этого феномена с помощью программы расчета термодинамических равновесий ТЕРРА [2] были проанализированы продукты сгорания композиций и оказалось, что причина этого явления кроется в том, что в присутствии фтора при высоких температурах в газообразных продуктах сгорания существенно повышается доля соединений Al, т.к. фториды и оксифториды Al существенно более летучи, чем оксиды. Оттого и образование конденсированного Al_2O_3 (а именно этот процесс приводит к увеличению ракетной тяги) начинается с опозданием после того, как давление Al-содержащих газообразных продуктов достигнет насыщенного. Поэтому рост энтальпии образования, содержания фтора или снижение доли водорода в композиции увеличивает равновесное содержание алюминийсодержащих газообразных продуктов и, следовательно, делает указанную аномалию более явной. Показано, что в присутствии соединений хлора этот феномен тоже наблюдается, но в менее заметной степени - хлориды и оксихлориды Al много менее летучи, чем фториды и оксифториды.

1. Lempert D.B., Nechiporenko G.N., Manelis G.B. Energetic Characteristics of Solid Composite Propellants and Ways of Energy Increasing. Central European Journal of Energetic Materials, 2006, 3(4), 73-87.
2. Trusov B.G. Program System TERRA for Simulation Phase and Thermal Chemical Equilibrium // XIV International Symposium on Chemical Thermodynamics. St. Petersburg, Russia. 2002. P. 483-484.

**ТЕРМОДИНАМИКА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ
В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ И ЭКОЛОГИИ****Столярова В.Л.¹**

¹*Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета,
Университетская наб. 7/9, г. Санкт-Петербург, Россия, v.stolyarova@spbu.ru*

В представленном обзоре рассмотрены наиболее значимые экспериментальные исследования процессов испарения и термодинамических свойств неорганических систем и материалов, выполненные за последние пять лет методом высокотемпературной масс-спектрометрии. Эти результаты являются наиболее значимыми для решения проблем, связанных с развитием инновационных подходов синтеза и эксплуатации материалов при высоких температурах. Обсуждение полученных экспериментальных данных выполнено согласно наиболее важным направлениям при протекании различных высокотемпературных процессов таких, как применение:

- оксидной керамики высшей огнеупорности;
- материалов в ядерной энергетике;
- материалов, необходимые для новых видов источников тока;
- пленок, полупроводниковых и сенсорных материалов;
- стекол и стеклообразующих расплавов.

В обзоре также обсуждаются высокотемпературные реакции с участием газовой фазы, протекающие в металлургических шлаках, при формировании горных пород, при получении цементного клинкера и при газификации угля. Помимо информации, представленной ранее [1], необходимо отметить наиболее значимые работы последних лет [2-7]. Обсуждение имеющихся литературных данных о процессах испарения и термодинамических свойствах, в частности, оксидных материалов для высокотемпературных технологий выполнено с точки зрения кислотно-основной концепции и модельных представлений, включающих статистико-термодинамические подходы.

1. V. Stolyarova // Russ. Chem. Rev., 2016, V. 85, p. 60-80.
2. V.B. Motalov, A.M. Dunaev, A.O. Tsybert, L.S. Kudin, M.F. Butman, K.W. Kramer // Intern. J. Mass Spectrom., 2017, V. 417, p. 29-33.
3. N. Jacobson, N. Ingersoll, D. Myers // J. European Ceram. Soc., 2017, V. 37, p. 2245-2252.
4. D. Kobertz, M. Muller, A. Molak // CALPHAD, 2015, V. 48, p. 55-71.
5. L. Bencze, M. Rys-Matejczuk, E. Yazhenskikh, M. Ziegner, M. Muller // Energy Fuels, 2016, V. 30, p. 657-665.
6. S. Lopatin, S. Shugurov, A. Fedorova, A. Utina, A. Panin // J. Alloys and Comp., 2017, V. 693, p. 1028-1034.
7. N. Gribchenkova, K. Smorchkov, A. Kolmakov, A. Alikhanyan // Inorganic Materials, 2017, V. 53, p. 514-518.

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА
ОКИСЛЕНИЯ ОКСИДА МОЛИБДЕНА (VI)****Суровая В.Э.**

*Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева,
ул. Весенняя, 28, г. Кемерово, Россия, sur.vik@mail.ru*

Наноразмерные слои оксида молибдена (VI) могут быть использованы при создании термодатчиков, сенсоров для контроля содержания окислов азота в атмосфере, информационных устройств с большим объемом памяти и др., в связи с чем, привлекают внимание исследователей различного профиля.

Методами оптической спектроскопии и гравиметрии исследованы термические превращения наноразмерных пленок MoO_3 в зависимости от их толщины при $T = 773 \text{ K}$.

Образцы для исследований готовились методом термического испарения в вакууме ($2 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$) путем нанесения тонких (9-29,4 нм) пленок оксида молибдена (VI) на подложки из стекла, используя вакуумный универсальный пост «ВУП-5М» [1, 2].

Подложками служили стекла от фотопластинок ГОСТ 9284-59, которые подвергали предварительной обработке в концентрированной азотной кислоте, в растворе дихромата калия, в концентрированной серной кислоте, в кипящей мыльной воде, промывали в дистиллированной воде и сушили. Обработанные подложки оптически прозрачны в диапазоне 300 – 1100 нм.

Толщину пленок оксида молибдена (VI) определяли спектрофотометрическим (спектрофотометр «Shimadzu UV-1700») и гравиметрическими методами (кварцевый резонатор) [1, 2]. Образцы подвергали термической обработке в течение $\tau = 0,05 - 0$ минут в муфельной печи «Тулячка 3П». Регистрацию спектров поглощения и отражения до и после термической обработки образцов осуществляли спектрофотометрическим методом (в диапазоне длин волн $\lambda = 190-1100 \text{ нм}$, используя спектрофотометр «Shimadzu UV-1700»).

В результате термической обработки ($T = 773 \text{ K}$) слоев MoO_3 разной толщины спектры поглощения и отражения образцов претерпевают существенные изменения.

Для образцов MoO_3 разной толщины можно выделить коротковолновую $\lambda < 330 \text{ нм}$ и длинноволновую $\lambda > 330 \text{ нм}$ области поглощения.

В процессе термического воздействия вид спектра изменяется. Причем характер изменения оптической плотности неодинаков в разных областях спектра. В коротковолновой области в диапазоне длин волн $\lambda = 300 - 480 \text{ нм}$ оптическая плотность пленок MoO_3 уменьшается с максимумом $\lambda = 350 \text{ нм}$ (что приводит к смещению края полосы поглощения в коротковолновую область спектра), в длинноволновой области в интервале $\lambda = 480 - 1000 \text{ нм}$ возрастает с максимумом $\lambda = 870 \text{ нм}$.

В процессе термической обработки оптическая плотность пленок MoO_3 в интервале $\lambda = 300-550 \text{ нм}$ уменьшается (что приводит к смещению края полосы поглощения в коротковолновую область спектра) и возрастает в интервале $\lambda = 550-1100 \text{ нм}$ с $\lambda_{\text{max}} = 750 \text{ нм}$. При одинаковой толщине пленок MoO_3 с увеличением температуры термообработки имеет место более быстрое возрастание эффектов изменения оптической плотности.

По мере увеличения толщины пленок MoO_3 при термообработке наблюдается последовательное уменьшение эффектов изменения оптической плотности образцов во всем исследованном спектральном диапазоне. Предельные значения изменений оптической плотности при увеличении толщины пленок MoO_3 возрастают.

1. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н., Суровая В.Э., Бин С.В. Кинетические закономерности термических превращений в наноразмерных пленках висмута // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 4. С. 702 – 709.
2. Surovoi E.P., Bugerko L.N., Surovaya V.E. Thermostimulated transformations in nanosized Bi-MoO₃ systems / Journal of Physical Chemistry. 2013. V. 87. № 5. - P. 826 – 831.

СТРОЕНИЕ И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА НЕЖЕСТКИХ МОЛЕКУЛ. СОЧЕТАНИЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Тарасов Ю.И.¹, Кочиков И.В.²

¹*Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Вернадского пр., 86, Москва, Россия, y.i.tarasov@mitht.org*

²*Московский государственный университет, Москва, Россия, igor@kochikov.ru*

Теоретическое обоснование адиабатического отделения одной или нескольких координат большой амплитуды (внутреннее вращение, складчатость цикла, псевдовращение в пентакоординационных соединениях, изгиб линейной цепи) от жестких колебательных степеней свободы, выполняемого с учетом взаимодействия между ними, представлено в работе [1]. К тому времени уже были решены вопросы учета ангармонических поправок к межъядерным расстояниям, асимметричности колебательной плотности распределения, эффектов взаимодействия колебательных и вращательных степеней свободы [2].

Созданное на основе указанных теоретических подходов программное обеспечение было использовано для исследования молекул с внутренним вращением (нитроэтан, 2-нитропропан, триметилнитрометан, бромнитрометан, 2-хлор-3-нитротиофен), в том числе двумерным (3-нитростирен [3]) и трехмерным (1,3,5-тринитробензол), а также складчатостью цикла (дисилациклогексадиен).

В последние годы модель с успехом была применена для исследованных ранее молекул пентафторида мышьяка [4] и субоксида углерода [5]. В обоих последних случаях двумерное вырожденное движение большой амплитуды может быть сведено к решению одномерной задачи или к последовательности одномерных задач.

Сочетание результатов квантово-химических расчетов высокого уровня, спектроскопических и электронографических данных позволило для молекулы субоксида углерода [5] выяснить, что имеющиеся в литературе противоречивые сведения относительно деформационного потенциала объясняются существенной зависимостью результата от диапазона интерпретируемых экспериментальных данных, и уточнить равновесные геометрические параметры этой молекулы.

Использование при исследовании молекулы пентафторида мышьяка результатов CCSD(T)(full)/cc-pVTZ расчетов, спектроскопических данных и интенсивностей рассеяния электронов приводит к выводу о том [4], что экспериментальные электронографические данные содержат регулярную составляющую, препятствующую получению набора согласованных равновесных геометрических параметров для связанных и несвязанных ядер. По-видимому, именно этим обстоятельством объясняется различие в разности $\Delta R^e = R_{ax}^e - R_{eq}^e = 0.025 \text{ \AA}$ (CCSD(T)(full)/cc-pVTZ) с полученным ранее по электронографическим данным значением $\Delta R^g = R_{ax}^g - R_{eq}^g = 0.055(10) \text{ \AA}$.

1. I.V. Kochikov, Yu.I. Tarasov, N. Vogt, V. P. Spiridonov // J. Mol. Struct., 2002, V. 607, p. 163-174.
2. I.V. Kochikov, Yu.I. Tarasov, V.P. Spiridonov, G.M. Kuramshina, A.G. Yagola A.S. Saakjan, M.V. Popik, S. Samdal // J. Mol. Struct., 1999, V. 485–486, p. 421–443.
3. D.M. Kovtun, I.V. Kochikov, Y.I. Tarasov // J. Phys. Chem. A, 2015, V. 119, p. 1657–1665.
4. I.V. Kochikov, D.M. Kovtun, Y.I. Tarasov // J. Mol. Struct., 2017, V. 1132, p. 139-148.
5. Y.I. Tarasov I.V. Kochikov // J. Mol. Struct., 2018, V. 1162, p. 117-124.

СПЕКТР ВОЗБУЖДЕНИЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ 2-МЕТИЛПРОПАНАЛЯ В S_1 ВОЗБУЖДЕННОМ ЭЛЕКТРОННОМ СОСТОЯНИИ

Р.В. Терентьев, И.А. Годунов, Д.В. Маслов, Н.Н. Яковлев, В.А. Батаев, А.В. Абраменков

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1/3, г. Москва, Россия, terentyev_ruslan@mail.ru

Молекулы альдегидов с алифатическими заместителями в низших возбужденных электронных состояниях являются интересным объектом для структурных и конформационных исследований. Ранее нами были исследованы молекулы пропаналя (ПА, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$) и циклопропанкарбальдегида (ЦПКА, $c\text{-C}_3\text{H}_5\text{CHO}$) в S_1 – низшем возбужденном синглетном электронном состоянии [1,2]. 2-метилпропаналь (МПА, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$), с одной стороны, является гомологом пропаналя, а с другой стороны, имеет структурное сходство с ЦПКА [3]. В основном электронном состоянии S_0 молекула МПА в газовой фазе существует в виде двух зеркально симметричных *гош*-конформеров, которые являются преобладающими (~90%), и *цис*-конформера. Для обоих конформеров МПА в S_0 состоянии были определены геометрические параметры и колебательные частоты [4,5].

Нами были получены и проанализированы спектры возбуждения флуоресценции молекул МПА- h_1 и МПА- d_1 , охлажденных в струе аргона, с использованием оригинальной экспериментальной установки, подробно описанной в [2]. Также нами был проведен квантовохимический расчет строения молекулы МПА в S_1 состоянии методом высокого уровня CASPT2/def2-TZVPP. Проведенный расчет показал, что $S_1 \leftarrow S_0$ электронное возбуждение приводит (после релаксации) к пирамидализации карбонильного фрагмента CCHO и повороту изопропильных групп $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$. В результате на поверхности потенциальной энергии МПА в S_1 состоянии наблюдаются шесть минимумов, соответствующим трем парам зеркально симметричных конформеров: 1ab, 2ab и 3ab.

В $S_1 \leftarrow S_0$ спектрах возбуждения флуоресценции МПА- h_1 и - d_1 были обнаружены три системы полос, относящиеся к переходам с колебательных уровней *гош*-конформера (S_0) на колебательные уровни конформеров 1, 2 и 3 (S_1) с началами переходов 29887, 30198 и 29963 см^{-1} для МПА- h_1 и 29926, 30221 и 29990 см^{-1} для МПА- d_1 . В спектрах обеих молекул была обнаружена высокая активность торсионных и инверсионных колебаний 1, 2 и 3 конформеров, а также были найдены полосы, относящиеся к инверсионным уровням энергии. По экспериментальным уровням энергии нами были определены потенциальные функции инверсии $2a \leftrightarrow 2b$ и $1 \leftrightarrow 3$ конформеров методом решения обратной колебательной задачи. Экспериментальные и расчетные величины торсионных и инверсионных уровней энергии и потенциальных барьеров инверсии удовлетворительно согласуются между собой, что свидетельствует об адекватности и применимости выбранного расчетного метода (CASPT2/def2-TZVPP) для описания строения молекул, подобных МПА, в низколежащих возбужденных электронных состояниях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, грант № 16-03-00794.

1. I.A. Godunov, N.N. Yakovlev, R.V. Terentiev, D.V. Maslov, V.A. Bataev and A.V. Abramnikov // J. Quant. Spectrosc. Rad. Trans., 2016, V. 184, p. 341.
2. I.A. Godunov, N.N. Yakovlev, D.V. Maslov, R.V. Terentiev, A.V. Abramnikov // Phys. Chem. Chem. Phys., 2016, V. 18, p. 15244.
3. J.P. Guillory, L.S. Bartell // J. Chem. Phys., 1965, V. 43, p. 654.
4. J.R. Durig, G.A. Guirgis, W.E. Brewer, T.S. Little // J. Mol. Struct., 1991, V. 248, p. 49.
5. O.L. Stiefvater // Z. Naturforsch., 1986, V. 41a, p. 483.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ γ -ЗАМЕЩЕННЫХ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ ДИФТОРИДА БОРА

Тихонов С.А.¹, Самойлов И.С.², Крауклис И.В.², Свистунова И.В.¹, Вовна В.И.¹

¹*Дальневосточный федеральный университет, ул. Суханова 8, г. Владивосток, Россия,
allser@bk.ru*

²*Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7, г. Санкт-Петербург, Россия*

Актуальность исследований β -дикетонатов дифторида бора определяется их флуоресцентными свойствами, которые обусловлены преимущественно природой заместителей в β -положениях. Замещение в γ -положении перспективно для формирования комплексов, обладающих химическими свойствами необходимыми для иммобилизации на поверхности или внедрения в другие структуры. В настоящее время практически отсутствуют сведения о влиянии заместителей в γ -положении на свойства β -дикетонатов дифторида бора [1,2]. Определение взаимосвязи между функциональными характеристиками веществ и их электронной структурой открывает возможности для создания новых функциональных материалов. Данные об электронной структуре хелатов могут быть получены совместным использованием методов абсорбционной спектроскопии и квантовой химии. Применение расчетных схем на основе теории функций Грина в приближении алгебраического диаграммного построения [3] дает возможность для однозначной интерпретации спектров поглощения. Метод OVGF [4] является приближением 3-го порядка и представляет собой узкоспециализированный подход для расчета энергий переходов в катионные состояния.

В этой работе представлены результаты исследования электронной структуры ацетилацетоната дифторида бора и его восьми производных ($F_2B(O-C(Me)-C(X)-C(Me)-O)$), где $X = H, Cl, Br, OMe, OOCCH_3, SCN, SEt, SPh, OS(O)_2Ph$ с использованием данных абсорбционной спектроскопии и результатов расчетов методами ADC(2) и OVGF.

Соединения получены по методике, описанной в [1]. Спектры поглощения сняты на спектрометре Helios α в растворе гексана. Оптимизация геометрии комплексов в состоянии S_0 проводилась в приближении DFT/Def2-SVP/B3LYP. Расчеты возбужденных состояний методом ADC(2) выполнены с помощью программы Orca с использованием базиса cc-pVDZ. Моделирование процессов ионизации методом OVGF осуществлялось с помощью программного пакета GAUSSIAN 16 с применением базиса cc-PVTZ.

В ряду изученных комплексов расчеты показали заметное смешивание орбиталей заместителя и хелатного цикла. Наблюдаются электронные переходы с переносом заряда и двукратным возбуждением, что обуславливает необходимость использования неэмпирических методов моделирования электронной структуры и оптических свойств исследованных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-33-00197\18).

1. Svistunova I.V., Fedorenko E.V., α -Substituted boron difluoride acetylacetonates // Russ. J. Gen. Chem. 2008., Vol. 78, P. 1515–1523.
2. Tikhonov S.A., Svistunova I.V., Samoilov I.S., Osmushko I.S., Borisenko A.V., Vovna V.I., Electronic structure of binuclear acetylacetonates of boron difluoride // J. Mol. Struct. 2018., Vol. 1160, P. 92–100.
3. Dreuw A., Wormit M., The algebraic diagrammatic construction scheme for the polarization propagator for the calculation of excited state // WIREs Comput. Mol. Sci. 2015., Vol. 5, P. 82–95.
4. Niessen W., Schirmer J., Cederbaum L.S., Computational methods for the one-particle Green's function // Comp. Phys. Rep., 1984., Vol. 1, P. 57–125.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ИЗОМЕРНЫХ АЦЕТИЛНАФТОЛЯТОВ ДИФТОРИДА БОРА

**Тихонов С.А.¹, Федоренко Е.В.², Мирочник А.Г.², Осьмушко И.С.¹, Скитневская А.Д.³,
Трофимов А.Б.³, Вовна В.И.¹**

¹*Дальневосточный федеральный университет, ул. Суханова 8, г. Владивосток, Россия,
allser@bk.ru*

²*Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, пр. 100-летия
Владивостока 159, г. Владивосток, Россия*

³*Иркутский государственный университет, ул. Карла Маркса 1, г. Иркутск, Россия*

β -Дикетонаты дифторида бора обладают интенсивной люминесценцией, что определяет их использование в качестве оптических материалов. Для осуществления направленного синтеза новых люминофоров необходимо знать взаимосвязи «электронное строение-свойство» хелатов бора. Наиболее достоверную информацию об электронной структуре можно получить при совместном применении методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и квантовой химии. Использование методов абсорбционной и люминесцентной спектроскопии совместно с результатами моделирования возбужденных состояний позволяет выявлять зависимости люминесцентных свойств от молекулярного дизайна. В настоящей работе представлены результаты исследования электронного строения и оптических свойств 2,2-дифторо-4-метилнафто-[2,1-*e*]-1,3,2-диоксаборина (I) и его изомера 2,2-дифторо-4-метилнафто-[1,2-*e*]-1,3,2-диоксаборина (II) по данным методов РФЭС, абсорбционной спектроскопии, люминесцентной спектроскопии и квантовой химии.

РФЭС спектры молекулярных кристаллов соединений I и II сняты на высоковакуумном фотоэлектронном спектрометре (производитель — Omicron, Германия) с полусферическим электростатическим анализатором и источником излучения $MgK\alpha$ ($h\nu = 1253.6$ эВ). Спектры поглощения, флуоресценции и фосфоресценции растворов и кристаллов получены в ИХ ДВО РАН.

Оптимизация геометрии комплексов в состояниях S_0 , S_1 и T_1 проводилась в приближениях DFT и TDDFT с помощью пакета квантовохимических программ Firefly с использованием базиса атомных функций Def2-SVP и гибридного функционала B3LYP. С целью интерпретации РФЭС спектров с использованием DFT аналога теоремы Купманса проведены расчеты электронной структуры соединений I и II в приближении DFT/B3LYP/сс-pVDZ. Расчеты синглетных и триплетных возбужденных состояний для оптимизированных структур I и II проводились методом ADC(2) [1] с помощью программного пакета Q-Chem с использованием базиса сс-pVDZ.

Анализ результатов исследования соединений I и II методами рентгеновской фотоэлектронной, абсорбционной, люминесцентной спектроскопии и квантовой химии показал, что отчетливый гипсохромный сдвиг спектра флуоресценции в кристалле I при понижении температуры до 77 К обусловлен нарушением оптимальных условий формирования эксимеров. Для II, в отличие от I, наблюдается фосфоресценция при комнатной температуре, что объясняется инверсией уровней S_1 и T_2 при колебательной релаксации из геометрии S_0 в оптимальную геометрию S_1 . Для обоих хелатов наблюдается хорошее согласие структуры рентгеновских фотоэлектронных спектров с энергиями и составом орбиталей Кона-Шема, а также данных абсорбционной и люминесцентной спектроскопии с результатами расчетов методом ADC(2).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Государственного задания по НИР № 3.2168.2017/4.6.

1. Dreuw A., Wormit M., The algebraic diagrammatic construction scheme for the polarization propagator for the calculation of excited state // WIREs Comput. Mol. Sci. 2015., Vol. 5, P. 82–95.

DFT STUDY OF INTERACTIONS BETWEEN HYDROXAMIC ACIDS AND HISTONE DEACETYLASES

Toshev N.^{1,2}, Cheshmedzhieva D.¹, Dudev T.¹

Ошибка! Закладка не определена.

¹*University of Sofia, Faculty of Chemistry and Pharmacy, Department of "Pharmaceutical and applied organic chemistry", 1164, Sofia, Bulgaria, ntoshev@abv.bg*

²*Institute of Electrochemistry and Energy systems, BAS, 1113, Sofia, Bulgaria*

Histones, which are the basic structural element of chromatin, can be acetylated and deacetylated. Disruption of the balance of acetylation and deacetylation of histones is connected with one of the mechanisms of development of cancer diseases. Inhibitors of histone deacetylases influence and provoke malignant cell cycle arrest and subsequent apoptosis. A different type of hydroxamic acids are one of the most promising drugs for treatment of different types of lymphomas and other cancer diseases. As a Zn-dependent inhibitor of histone deacetylases (HDACi), hydroxamic acids coordinate to the active site of a HDAC8 enzyme. The physicochemical and metal binding properties of hydroxamic acids, however, are not well understood. Using DFT- methods, in this work we investigate the affinity of several biogenic divalent metal ions (Zn^{2+} , Fe^{2+} и Mg^{2+}) to a series of different hydroxamic acids with a potential use in oncology. Hydroxamic acids are modeled in the active site of HDAC8 enzyme. The functional B3LYP and the basis set 6-31+G(d) were used. The metal selectivity of the HDAC8 enzyme was assessed.

1. Diana Cheshmedzhieva, Nikolay Toshev, Mariana Gerova, Ognyan Petrov, and Todor Dudev// J. Mol. Model., 2018, V.24, p. 114.
2. Diana Cheshmedzhieva, Nikolay Toshev, Mariana Gerova, Ognyan Petrov and Todor Dudev// Bulg. Chem Commun., 2018, V. 50, p. 228–236.

**КВАНТОВО-ТОПОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ:
ФАКТЫ, МИФЫ, ПЕРСПЕКТИВЫ****Цирельсон В.Г.**

*Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И. Менделеева,
Миусская пл. 9, 125047, Москва, Россия, e-mail: tsirel@muctr.ru*

Квантово-топологическая теория молекулярной структуры [1] рассматривает распределение электронной плотности (ЭП) молекул и кристаллов в равновесных состояниях, поля градиента и лапласиана ЭП и силы, действующие на ядра и электроны. Анализ градиента ЭП позволяет выделить в системе атомы как открытые системы, включающие одно ядро и свободно обменивающиеся с окружением электронами. Такие атомы отделены друг от друга поверхностями, поток вектора градиента ЭП через которые равен нулю. Для электронной энергии «квантово-топологических» атомов выполняется теорема вириала, а сумма энергий атомов, вычисляемых как интеграл по атомным объемам, дает полную энергию молекулы/кристалла. Это же справедливо и для других свойств многоэлектронных систем, что объясняет аддитивность их свойств.

Между некоторыми из атомов наблюдаются седловые критические точки (КТ) ЭП, через которые проходят линии ЭП, максимальной по отношению к боковым смещениям: связевые пути. В итоге, многочастичные взаимодействия в молекулах и кристаллах рассматриваются как сеть «атом-атомных» парных взаимодействий. Характеристики и эволюция КТ при изменении геометрических параметров описывают химическую связь и межмолекулярные взаимодействия и позволяют предсказать структурные изменения рассматриваемых систем. Кроме того, анализ сил Гельмана-Фейнмана и Эренфеста, действующих на ядра и электроны, выявляет физическую природу стабильности веществ. Существенно, что экспериментальная и теоретическая ЭП анализируются в этом подходе единообразно.

В последние годы квантово-топологическая теория молекулярной структуры была дополнена новыми дескрипторами: функцией локализации электронов, электростатическим и одноэлектронным потенциалами, энтропией связывания и информацией Фишера электронного распределения, функцией локального внутреннего давления электронов, потенциалом, действующим на электроны, и рядом других. В итоге структурная химия, биохимия и материаловедение получили мощный арсенал методов интерпретации данных по структуре и свойствам веществ. Одновременно был выявлен ряд проблем. Так, например, не найдено однозначного критерия наличия/отсутствия связывания между конкретными атомами; характеристики, получаемые с помощью одних и тех же моделей из экспериментальной и теоретической ЭП, часто численно расходятся; энергетические характеристики атомов определяются с недопустимыми погрешностями; плотность электронной энергии не определяется однозначно и др. Кроме того, анализ слабых взаимодействий в комплексах и кристаллах дает картину, которая не противоречит существующим представлениям, но часто лежит на грани точности современных методов измерения или расчета ЭП. Эти проблемы будут освещены в лекции.

Работа поддержана РНФ, проект 18-74-10056.

1. Р. Бейдер. Атомы в молекулах. Квантовая теория. М.: Мир, 2001. 532 с.
2. В.Г. Цирельсон. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела. Изд. 4-е. (испр.). М.: Бином, 2017. 496 с.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ ГОМОЛИЗА КУМИЛГИДРОПЕРОКСИДА

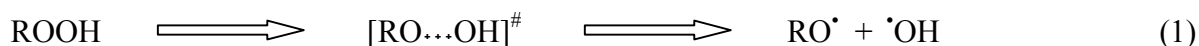
Туровский Н.А.¹, Туровская М.К.², Дорошкевич В.С.¹, Павленко Р.Р.¹

¹ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет», 83001, Университетская, 24, Донецк, na.turovskij@gmail.com

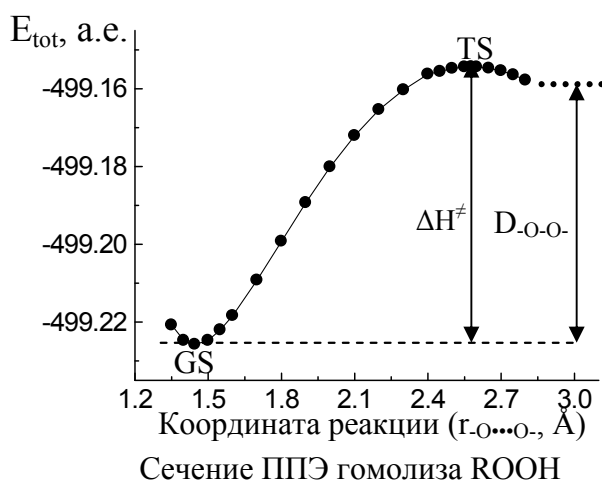
²Государственное учреждение «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненка», 83114, Розы Люксембург, 70, Донецк

Органические пероксиды являются доступным и эффективным источником свободных радикалов для окислительной модификации поверхности наноматериалов. Процессы образования, накопления и радикального распада гидропероксидов - ключевые реакции биологически важных процессов: окисления липидов клеточных мембран, деструкции ДНК и белков, ведущие к старению и регулирующие пролиферацию и рост клеточных структур.

Молекулярное моделирование реакции гомолиза (схема 1) кумилгидропероксида (ROOH) выполнено на уровне MP2/6-311G(d,p) теории неэмпирической квантовой химии.



Органические гидропероксиды являются структурно лабильными соединениями.

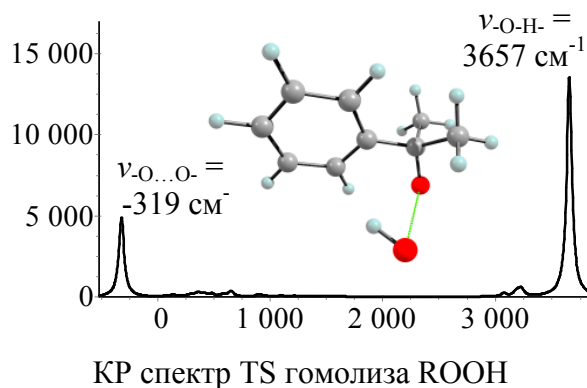


Конформационная смесь кумилгидропероксида, вследствие внутреннего вращения -O-H группы вокруг O-O- связи, состоит из двух конформеров, которые разделены цис- ($V_{\text{цис-}}$) и транс- ($V_{\text{транс-}}$) барьерами внутреннего вращения. Установлено, что величина $V_{\text{транс-}} = 10.0$ кДж/моль, а $V_{\text{цис-}} = 27.3$ кДж/моль.

Сечение поверхности потенциальной энергии гомолиза ROOH получено при изменении длины пероксидной связи от 1.3 Å до 2.8 Å с шагом 0.1 Å, а в окрестности минимума и максимума энергии с шагом 0.05 Å.

Структурные параметры ROOH полностью оптимизированы на уровне MP2 теории неэмпирической квантовой химии. Частоты гармонических колебаний и нулевые энергии колебаний вычислены на одном уровне.

На пути реакции гомолиза ROOH локализовано переходное состояние (TS) при -O...O- межъядерном расстоянии 2.58 Å. Величина энтальпии активации ($\Delta H^{\ddagger}$) гомолиза ROOH 189.9 кДж/моль. В рассчитанном рамановском спектре переходного состояния наблюдается две интенсивные полосы, одна из которых соответствует валентному колебанию -O-H связи, а другая отрицательная частота колебания ($\nu = -319$ см⁻¹) соответствует координате реакции гомолиза ROOH. Показано, что энтальпия реакции (1) равна 218.9 кДж/моль. Обсуждаются причины эффекта несогласованности энтальпии активации и энтальпии реакции гомолиза ROOH.



РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕЖЕСТКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Туровцев В.В.^{1,2}, Каплунов И.А.¹, Орлов Ю.Д.¹¹*Тверской государственный университет, ул. Желябова, 33, г. Тверь, Россия,
turtsma@tversu.ru*²*Тверской государственный медицинский университет, ул. Советская 4, г. Тверь, Россия*

Современные технологии синтеза перспективных веществ с заданными свойствами основаны на знании термодинамических функций в широком температурном интервале. Термодинамические функции могут быть получены как при проведении больших серий экспериментов, так и посредством теоретических методов. Второй путь менее затратен и всегда может быть осуществлен с той или иной точностью. Как правило, в большинстве подобных расчетов используется стандартная модель «жесткий ротатор-гармонический осциллятор» (RRHO), включенная во все основные квантовохимические программы. Нами, исходя из требований к ошибке воспроизведения термодинамических свойств при температурах от 298 до 1500 К, предлагается другая модель - «жесткий ротатор-ангармонический осциллятор» (RRAO [1 - 3]), учитывающая ангармонизм колебаний.

Модели RRHO и RRAO основаны на приближении разделения движения молекулярного ансамбля в состоянии идеального газа на поступательное, вращательное, колебательное и электронное движения индивидуальных молекул. Таким образом переходят к совокупности одномерных движений. Взаимодействием между всеми степенями свободы пренебрегают, что не вносит заметной погрешности, но существенно упрощает вычисления. Модель RRAO отличается от RRHO способом учета колебательного вклада. Если в RRHO термы гармонического осциллятора расположены в параболической потенциальной яме эквидистантно и их число бесконечно, то в RRAO энергии колебательных состояний ангармонического осциллятора представлены в виде ряда Данхема, их число ограничено сверху, а вклады одномерных движений большой амплитуды, таких как внутреннее вращение, учитываются в явном виде [1 - 3]. Это существенно снижает погрешность RRAO по сравнению с RRHO, особенно с ростом температуры.

Вклад внутреннего вращения в свойства в RRAO получают посредством решения одномерного торсионного уравнения Шредингера прямым суммированием энергий. При этом в статистическую сумму энергетические уровни входят со своим весом – мерой локализации торсионного состояния в потенциальной яме (заселенностью колебательного состояния для крутильных колебаний индивидуальных конформеров). Для остальных колебаний ангармонические постоянные рядов Данхема определяются подгонкой по экспериментальным данным, исходя из экспериментальных и расчетных гармонических частот. В спектре большой многоатомной молекулы обычно трудно однозначно выделить линии фундаментальных переходов, поэтому недостающие (или сомнительные) экспериментальные частоты могут быть заменены теоретическими ангармоническими частотами. В качестве последних принимаются частоты, полученные с помощью колебательной теории возмущений второго порядка в кватичном силовом поле (VPT2 QFF), либо масштабированные по экспериментальным спектрам гармонические частоты.

1. Туровцев В. В., Орлов М. Ю., Орлов Ю. Д. // Оптика и спектроскопия. 2017. Т. 123. № 2. С. 207-215.
2. В. В. Туровцев, А. В. Белоцерковский, Ю. Д. Орлов // Оптика и Спектроскопия, 2014, Т. 117, № 5. С. 731–733.
3. Turovtsev, V.V., Khrapkovskii, G.M., Shamov, A.G., Orlov, Y., Tsyshevsky, R.V. // Computational and Theoretical Chemistry, 2014. V. 1039, PP. 55-61.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ СУБЛИМАЦИИ L-ПРОЛИНА И ЕГО ГИДРОКСИПРОИЗВОДНЫХ

Тюнина В.В., Краснов А.В., Гиричев Г.В., Дунаев А.М.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр. 7,
г. Иваново, Россия, isuct-studlab@mail.ru*

Белок соединительной ткани (коллаген) на 2/3 состоит из пролина и гидроксипролина. Функции данных аминокислот в организме заключаются в поддержании здоровья кожи, мышечной и костной ткани. Для поиска новых фармацевтических препаратов, укрепляющих сосуды, связки и сухожилия, необходимо развитие физико-химических основ их взаимодействия с белками, что, в свою очередь, требует знания особенностей строения и термодинамических функций модельных соединений: пролина (Pro) и его гидроксипроизводных – 4-гидроксипролина (4-Нур) и 3-гидроксипролина (3-Нур).

В данной работе эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрическим контролем состава пара (МИ 1201, энергия ионизирующих электронов 50 эВ) изучена термодинамика сублимации аминокислот в температурных интервалах 374-418 К для Pro и 424-479 К для 4-Нур. Испарение препаратов происходило конгруэнтно, в масс-спектре не были обнаружены ионы, указывающие на разложение вещества. Фрагментация изучаемых молекул под действием электронной ионизации протекает по направлениям, более характерным для циклических углеводов, чем для аминокислот, и сопровождается раскрытием цикла с дальнейшим отщеплением алкена. Отмечено, что масс-спектр 4-Нур более насыщен осколочными ионами по сравнению с масс-спектром Pro. Обработка температурных зависимостей ионных токов по второму закону термодинамики позволила экспериментально определить энтальпии сублимации Pro и 4-Нур, при этом $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(\text{Pro}) < \Delta_{\text{sub}}H^\circ(4\text{-Нур})$. На основе корреляционной зависимости «структура-свойство» проведена теоретическая оценка энтальпий сублимации исследуемых соединений. Установлено, что полученные значения изменяются в ряду: $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(\text{Pro}) < \Delta_{\text{sub}}H^\circ(3\text{-Нур}) < \Delta_{\text{sub}}H^\circ(4\text{-Нур})$.

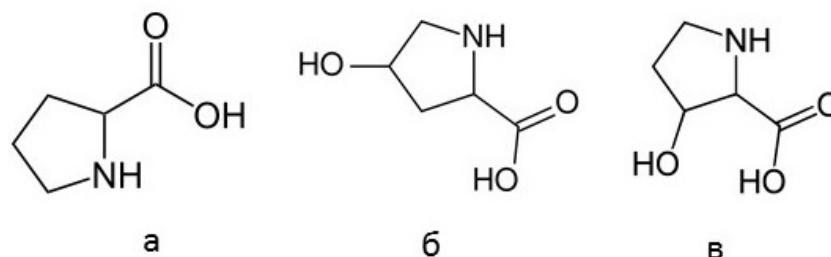


Рисунок 1. Структура молекул пролина (а), 4-гидроксипролина (б) и 3-гидроксипролина (в)

Выполнены расчеты термодинамических функций для Pro и 4-Нур в состоянии идеального газа по молекулярным постоянным в приближении «жесткий ротатор-гармонический осциллятор» с помощью программы StatThermo. Определены стандартные величины молярной энтальпии и энтропии сублимации для этих молекул. Теоретические и экспериментальные значения согласуются между собой в пределах погрешности. Показано, что структурный фактор и межмолекулярные взаимодействия оказывают существенное влияние на энтальпию сублимации: увеличение $\Delta_{\text{sub}}H^\circ$ гидроксипроизводных по сравнению с пролином происходит, вероятно, за счет возникновения дополнительных межмолекулярных водородных связей, что обусловлено присутствием в молекуле дополнительной гидроксильной группы. Аналогичные закономерности ранее показаны нами при сравнении $\Delta_{\text{sub}}H^\circ$ фенилаланина и аланина с тирозином и серином, соответственно, содержащих OH-группы в боковой цепи молекул.

КОНФОРМАЦИИ КАТИОНА ЦИПРОФЛОКСАЦИНА: ГАЗОФАЗНЫЕ РАСЧЁТЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ

Васильев Н.А.¹, Воронин А.П.², Суров А.О.²

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия,
nikitavasilev1995@mail.ru

²Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия

В качестве объекта исследования был выбран наиболее широко используемый в клинической практике антибиотик фторхинолонового ряда — ципрофлоксацин (CIP). Ципрофлоксацин обладает низкой водной растворимостью и низкой проницаемостью (класс IV, согласно биофармацевтической классификации), поэтому в фарм индустрии применяется в виде фармацевтических солей. Для эффективного crystal engineering с (HCIP⁺) целесообразно оценить его «конформационный ландшафт», с целью поиска структур с минимальной энергией.

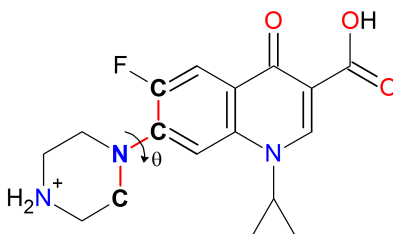


Рисунок 1. Молекула протонированного ципрофлоксацина

В литературе известно 29 солей ципрофлоксацина, в которых основным отличием в геометрии HCIP⁺ является угол между пиперазиновым кольцом и основной плоскостью иона, который может быть выражен через торсионный угол (θ). Мы провели анализ поверхности потенциальной энергии (ППЭ) иона HCIP⁺ в газовой фазе в приближении B3LYP/6-311+G(d,p) с дисперсионной поправкой Гримме D2 [1]. Все расчёты проводились с использованием программного пакета Gaussian16. [2] На каждом шаге проводилась частичная оптимизация молекулы, что позволило построить зависимость энергии от поворота торсионного угла. В минимумах ППЭ проведена полная оптимизация с анализом нормальных колебаний в приближении B3LYP/aug-cc-PVTZ с дисперсионной поправкой D2. На основе сравнительного анализа экспериментальных и рассчитанных конформаций HCIP⁺ установлено, что из 6 конформаций, стабильных в газовой фазе, в кристаллах, взятых из Кембриджской рентгеноструктурной базы данных реализуются только 2. Для определения причин стабилизации структур был проведён квантово-топологический анализ электронной плотности по Бейдеру [3] и NBO-анализ [4].

1. Grimme S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction //Journal of computational chemistry. – 2006. – Т. 27. – №. 15. – С. 1787-1799.
2. Frisch M. J. et al. Gaussian 16, revision A. 03 //Gaussian Inc., Wallingford CT. – 2016.
3. Bader, R. F. W. Atoms in Molecules – A Quantum Theory; Oxford University Press: Oxford, 1990.
4. Reed A. E., Weinstock R. B., Weinhold F. Natural population analysis //The Journal of Chemical Physics. – 1985. – Т. 83. – №. 2. – С. 735-746.

ВИБРОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В МОЛЕКУЛЕ CeCl_3

Васильев О.А., Соломоник В.Г.

Ивановский государственный химико-технологический университет,
Шереметевский пр., 7, г. Иваново, Россия, sol@isuct.ru

В нашей работе впервые выполнено квантово-химическое моделирование ИК-спектра CeCl_3 , учитывающее вибронные взаимодействия всех низколежащих электронных состояний этой молекулы: $^2A_2''$, $^2E'$, $^2E''$, $^2A_1'$ и $^2A_2'$. Параметризация модельного спин-вибронного гамильтониана [1] проведена по результатам *ab initio* расчётов в приближении CASSCF(1,7) с включением в модель валентного и деформационного асимметричных колебаний симметрии e' : $(^2A_2'' + ^2E' + ^2E'' + ^2A_1' + ^2A_2') \times (e' + e')$. Матричные элементы гамильтониана и операторов дипольного момента $\mu_x(e')$ и $\mu_y(e')$ описаны симметризованными рядами Тейлора по степеням нормальных координат. Вклады от спин-орбитального взаимодействия нулевого порядка найдены из величин матричных элементов спин-орбитального оператора Брейта–Паули в базисе рассматриваемых электронных состояний. Собственные числа и собственные векторы спин-вибронного гамильтониана вычислены вариационным методом.

ИК-спектр поглощения был рассчитан при температуре $T = 1400$ К, соответствующей условиям экспериментального исследования ИК-спектра газовой фазы CeCl_3 [2]. Теоретический спектр содержит две группы сильно уширенных полос. Одна из них расположена в низкочастотной области (рис. 1а), другая – в высокочастотной области спектра (рис. 1б). Наиболее интенсивная группа полос (рис. 1б) состоит из двух подгрупп, отстоящих друг от друга на ~ 4 cm^{-1} . Наибольший вклад в колебательную компоненту спин-вибронных состояний, вовлечённых в переходы, отвечающие за указанные полосы, вносят деформационное (рис. 1а) и валентное (рис. 1б) колебания. Предсказываемое теорией уширение и расщепление «горячих» полос является следствием вибронных и спин-орбитальных взаимодействий, в том числе эффекта Яна–Теллера в состоянии A^2E' и спин-орбитального смешивания последнего с основным состоянием X^2A_2'' . Результаты расчётов согласуются с данными эксперимента [2]. Следует, однако, отметить ошибочность интерпретации спектра [2], выполненной в работах [2,3] в рамках стандартного приближения Борна–Оппенгеймера.

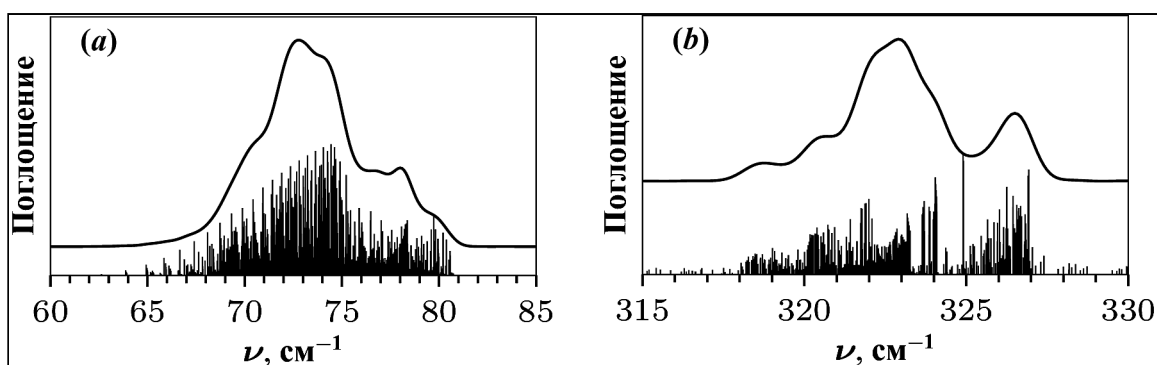


Рисунок 2. Рассчитанный ИК-спектр поглощения молекул CeCl_3 при $T = 1400$ К.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-01165.

1. Васильев О.А., Соломоник В.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология, 2018, Т. 61, N 3, С. 31–44.
2. Kovács A., Konings R.J.M., Booij A.S. // Vib. Spectrosc., 1995, V. 10, N 1, P. 65–70.
3. Kovács A., Konings R.J.M. // Vib. Spectrosc., 1997, V. 15, N 1, P. 131–135.

**ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ N-H---O В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ
АМИНОКИСЛОТ****Волкова Т.Г.¹, Таланова И.О.²**¹ *ФГБОУ ВО «Ивановский государственный университет», ул. Ермака, 39, г. Иваново,
Россия, tgvolkova@yandex.ru*² *ФГБОУ ВО ИвГМА МЗ России, Иваново, Россия*

Несмотря на значительный прогресс в понимании природы водородной связи (Н-связи), достигнутый в последние 20 лет, остаются нерешенными и неясными еще ряд проблем, одна из которых относится к теоретическим представлениям.

Исследование Н-связей в конденсированных средах и, прежде всего, в биомолекулах и живых системах всегда было интересным и актуальным.

Кристаллам аминокислот свойственен полиморфизм, т.е. когда одно и то же вещество кристаллизуется с образованием различных структур, которые могут иметь существенно различные физические и химические свойства, а также разный медицинский эффект [1-4]. В связи с этим исследование свойств и устойчивости систем межмолекулярных водородных связей, влияющих на полиморфные модификации, особенно в случае с лекарственными веществами, является актуальной и важной практической задачей.

Проведенная ранее оценка энергии взаимодействия димеров алифатических аминокислот (глицина, аланина, валина, лейцина, изолейцина) показала увеличение энергии взаимодействия между молекулами от аланина к изолейцину. Также многими исследованиями установлено, что в кристаллах аминокислот выделяются разные по силе водородные связи. Одной из самых интересных является пептидная Н-связь, когда при ее сохранении рвутся и образуются связи N-H и O-H.

В настоящей работе представлены результаты моделирования фрагмента кристалла аланина, включающего в себя 7 молекул, связанных между собой сеткой водородных связей. Моделирование проводилось в рамках теории самосогласованного реакционного поля методом DFT/B3LYP/6-31G(d,p) (PC GAMESS) [5] с полной оптимизацией геометрии без ограничений по симметрии. Теоретические спектры были получены на основе результатов расчета силового поля в гармоническом приближении. Визуализация результатов проводилась в программе ChemCraft [6]. Был использован масштабирующий коэффициент 0.9614 [7].

В данном фрагменте присутствует девять водородных связей N-H---O. В ИК-спектре им соответствуют частоты в интервале от 3353 до 2330 см⁻¹. Анализ геометрических параметров Н-связей свидетельствует о том, что в реальном кристалле аланина могут образовываться водородные связи с различными силой и значениями колебательных мод.

1. Boldyreva E.V., Boeyens J.C.A., Ogilvie J.F. // Springer Verlag, 2007, p. 484.
2. Boldyreva E.V., Drebuschak T.N., Shutova E.S. // Z. Kristallogr, 2003, V. 218, p. 366-376.
3. Perlovich G.L., Hansen L.K., Bauer-Brandl A. // J. Therm. Anal. Calorim, 2001, V. 66, p. 699-715.
4. Losev E.A., Mikhailenko M.A., Boldareva E.V. // Doklady Physical Chemistry, 2011, V. 439, N. 2, p. 153-156.
5. Granovsky A.A. PCGAMESS version 7.1, <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
6. Zhurko G.A., Zhurko D.A. Chemcraft v. 1.4 beta. Available at: <http://www.chemcraftprog.com>.
7. Merrick J. P., Moran D., Radom L. // J. Phys. Chem, 2007, V. 111, p. 11683-11700.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАФНАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ: МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Ворожцов В.А.¹, Столярова В.Л.¹, Лопатин С.И.¹,

¹*Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета,
Университетская наб. 7/9, г. Санкт-Петербург, Россия, st011089@student.spbu.ru*

Гафнаты редкоземельных металлов представляют интерес как основа материалов высшей огнеупорности, имеющих широкий спектр применений в высокотемпературных технологиях, включая атомную энергетику. При высоких температурах процессы синтеза или эксплуатации материалов на основе оксида гафния могут приводить к значительному изменению фазового и химического состава из-за селективного перехода компонентов в газовую фазу. Исследуемые гафнаты были синтезированы гликоль-цитратным [1,2] и керамическим [3] методами. Определение химического и фазового состава синтезированных образцов проведено методами рентгеновского флуоресцентного и рентгеновского фазового анализа. Процессы перехода в газовую фазу и термодинамические свойства $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ и $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ изучены методом высокотемпературной масс-спектрометрии при испарении из вдвоенной вольфрамовой эффузионной камеры при температурах выше 2000 К впервые. Найдено, что до температуры 2500 К основными молекулярными формами пара над рассматриваемыми соединениями являются MO и O , где $\text{M} = \text{Nd}, \text{Gd}, \text{La}$. Переход в пар HfO_2 в виде молекулярных форм HfO и O идентифицирован только при температурах выше 2500 К. Получены температурные зависимости парциальных давлений пара MO над $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ и $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ в температурных интервалах 2096-2331 К, 2154-2392 К и 2190-2447 К, соответственно. Методом дифференциальной масс-спектрометрии определены активности компонентов в системах $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ и $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ соответственно при температурах 2300 К, 2610 К, а также 2337 К и 2445 К, включая содержания компонентов, отвечающие соединениям гафнатов неодима, гадолиния и лантана. С использованием найденных значений активностей компонентов были определены величины энергий Гиббса смешения и избыточных энергий Гиббса в рассматриваемых системах. С привлечением данных о термодинамических свойствах индивидуальных оксидов из [4,5] и энергий Гиббса смешения были получены стандартные энергии Гиббса образования гафнатов редкоземельных металлов $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ и $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$. Найденные изменения величин термодинамических свойств указанных соединений обсуждаются в работе при рассмотрении особенностей электронного строения ионов редкоземельных металлов. Достоверность полученных значений показана при сопоставлении с результатами определения энтальпий образования $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ и $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, найденных методом дробно-калориметрии растворения [6].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ согласно проекту № 16-03-00940.

1. Vladimir G. Sevastyanov, Elizaveta P. Simonenko, Nikolay P. Simonenko et al.// Eur. J. Inorg. Chem., 2013, V. 26, p. 4636-4644.
2. Viktor A. Vorozhtcov, Valentina L. Stolyarova, Sergey I. Lopatin et al.// J. Alloys Compd., 2018, V. 735, p. 2348-2355.
3. Valentina L. Stolyarova, Viktor A. Vorozhtcov, Sergey I. Lopatin et al.// Thermochim. Acta, 2018, V. 668, p. 87-95.
4. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. // Термодинамические свойства индивидуальных веществ, 1982, Т. 4(2), С. 125-135.
5. Rudy J. M. Konings, Ondrej Beneš, Attila Kovács et al.// J. Phys. Chem. Ref. Data, 2014, V. 43, p. 013101.
6. Sergey V. Ushakov, Alexandra Navrotsky// J. Am. Ceram. Soc., 2007, V. 90, p. 1171-1176.

**ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЯДА АДДУКТОВ
ХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ РЗЭ****Вовна В.И.¹, Шурыгин А.В.¹, Короченцев В.В.¹**

¹*Дальневосточный федеральный университет, о. Русский, п. Аякс 10, кампус ДВФУ,
Владивосток, Россия, vovna.vi@dvfu.ru*

Среди известных классов комплексных соединений переходных металлов с органическими лигандами β -дикетонаты получили наиболее широкое применение. Многочисленные β -дикетонатные комплексы металлов с $n=1, 2, 3, 4$, а также их моно- и дигетерозамещенные нашли широкое применение в различных областях науки и в наукоемких технологиях. С теоретической и практической точек зрения эти комплексы интересны в связи со следующими свойствами: 1) в качестве комплексообразователя могут выступать свыше 70% элементов периодической системы от лития до актиноидов; 2) замещениями групп R^1 , R^2 и гетероатомов в лигандах можно модифицировать потребительские свойства комплексов; 3) благодаря высокой стабильности металлоциклов значительная часть комплексов, в том числе аддукты, переходит в газовую фазу без заметного разложения.

Фундаментальной проблемой химии и фотохимии комплексов лантаноидов островного и полимерного строения является выявление механизма влияния природы химической связи на их флуоресцентные и фотохимические свойства [1,2].

Нами были исследованы трис- β -дикетонатные и нитратные комплексы, и их аддукты с нейтральными молекулами 1,10-фенантролина, гексаметилтриамидофосфата, трифенилфосфиноксида. Исследование проводилось с использованием теории функционала плотности, ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии паров, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии конденсированной фазы, электронной спектроскопии.

В результате, нами были установлены закономерности изменения электронного строения в зависимости от комплексообразователя. Обнаружено наличие поляризации нейтральных молекул Phen, НМРА, ТРРО в аддуктах, наличие ион-дипольного взаимодействия ионов лантаноидов с нейтральными молекулами. Выявлен и описан механизм поглощения с последующей люминесценцией в аддуктах. При добавлении нейтральных молекул к хелатным комплексам наблюдается уменьшение величины энергетической щели между ВЗМО и НСМО, увеличение области поглощения и, соответственно, количество возбужденных состояний в области уровней ионов лантаноидов, способствующее увеличению эффективности переноса энергии электронного возбуждения лиганд-металл. Для аддуктов нитратов определена причина окраски кристаллов в зависимости от атома лантаноида.

1. Vovna V.I., Korochentsev V.V., Cherednichenko A.I., Shurygin A.V. Photoelectron spectroscopy and electronic structures of β -diketonate complexes of rare-earth elements // Russian Chemical Bulletin, International Edition. – 2015. – V. 64. – N. 8. – P. 1701-1712.
2. Shurygin A.V., Korochentsev V.V., Cherednichenko A.I., Mirochnik A.G., Kalinovskaya I.V., Vovna V.I. Electronic structure and optical properties of Eu(III) tris- β -diketonate adducts with 1,10-phenanthroline // Journal of Molecular Structure. – 2018. – V. 1155. – P. 133-142.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОЗБУЖДЕННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛ РЕЛЯТИВИСТСКИМ МЕТОДОМ СВЯЗАННЫХ КЛАСТЕРОВ: НОВЫЕ ПЕРСПЕКТИВЫ

Зайцевский А.В.^{1,2}, Скрипников Л.В.^{1,3}, Элиав Э.⁴

¹ НИЦ «Курчатовский институт» - Петербургский институт ядерной физики, Орлова
роща, г. Гатчина, 188300 Россия, zaitsevskii_av@pnpi.nrcki.ru

² Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный университет, Россия

⁴ Университет Тель-Авива, Израиль

Релятивистский вариант теории связанных кластеров, сформулированной на языке эффективных операторов в пространстве Фока (Fock space relativistic coupled cluster, FSRCC) является основой весьма перспективных средств прецизионного моделирования *ab initio* электронно-возбужденных состояний многоэлектронных систем. Его отличают концептуальная простота и логичность, относительно несложная программная реализация, а также высокая точность, достигаемая в расчетах спектров атомов или вертикальных переходов молекул уже при включении одно- и двухчастичных возбуждений в кластерный оператор. В то же время методы FSRCC обычно оказываются непригодными для исследования значительных областей изменения геометрических параметров молекул, равно как и в случаях большой плотности энергетического спектра, ввиду неустойчивости решений основных уравнений (так называемой проблемы вторгающихся состояний). Важным ограничением для спектроскопических и фотохимических приложений теории FSRCC является также чрезвычайная трудоемкость расчета вероятностей электронных переходов.

Представлен универсальный способ обхода проблемы вторгающихся состояний путем (1) введения небольших искажений («динамических» сдвигов энергетических знаменателей) в основные уравнения метода, обеспечивающих численную устойчивость решений при минимальном влиянии на условия, относящиеся к низколежащим состояниям и (2) экстраполяции к пределу нулевых искажений с использованием матричных аппроксимант Паде для эффективных гамильтонианов. Если сдвиги, достаточные для достижения устойчивости решений, невелики - ситуация, распространенная при исследовании низкоэнергетических возбужденных состояний - то от экстраполяции можно отказаться без существенного ущерба для точности результатов [1]. Сопоставлена эффективность использования действительных и мнимых сдвигов энергетических знаменателей.

Проблема неприемлемой ресурсоемкости вычисления переходных матриц плотности и соответственно вероятностей переходов решается с достаточной для большинства приложений точностью при помощи техники конечного поля, позволяющей определить дипольные моменты переходов исключительно на основании анализа поведения компонент векторов состояния, лежащих в модельном пространстве, при включении внешнего электростатического поля [2].

Приведены примеры применения предложенных вариантов метода FSRCC к описанию возбужденных состояний молекулярных систем, включающих атомы тяжелых элементов. Обсуждаются ограничения и перспективы развития техники FSRCC.

В расчетах использована модифицированная версия программного пакета DIRAC17 [3].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 16-03-00766)

1. Zaitsevskii, N.S. Mosyagin, A.V. Stolyarov, E. Eliav // Phys. Rev. A, 2017, V. 96, 022516
2. T. A. Isaev, A. Zaitsevskii, E. Eliav // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 2017, V. 50, 225101
3. L. Visscher, H. J. Aa. Jensen, R. Bast, T. Saue *et al.* DIRAC, a relativistic *ab initio* electronic structure program, Release DIRAC17 (2017), <http://www.diracprogram.org>

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ДИКАРБАГЕМИПОРФИРАЗИНАТОВ НИКЕЛЯ И ЦИНКА ПО ДАННЫМ DFT-РАСЧЕТОВ

Мерлян А.П., Веретенников В.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет

В настоящей работе было определено геометрическое и электронное строение дикарбагемипорфиразинатов никеля и цинка $\text{NiC}_{28}\text{N}_6\text{H}_{16}$ и $\text{ZnC}_{28}\text{N}_6\text{H}_{16}$ (рис.1). Квантово-химические расчеты выполнены с использованием функционала B3LYP в сочетании с базисным набором cc-pVTZ в программе Gaussian 09. Расчеты включали оптимизацию геометрических параметров молекул, а также вычисление частот колебаний для оптимизированных структур.

Проведенные вычисления выявили отсутствие мнимых частот. Это доказывает, что изученные структуры являются равновесными.

Заряды на атомах, а также индексы связи по Вайбергу для дикарбагемипорфиразинатов были получены с помощью NBO анализа. Их значения приведены в таблице 1. Такое распределение зарядов указывает на то, что связь между комплексообразователями и атомами азота и углерода, составляющими координационную полость, имеет различную химическую природу в соединениях цинка и никеля. Следствием этого может также являться различие характеристического угла искажения молекулы в форме седла. Для соединения никеля его значение составило 84° , а для соединения цинка 73° .

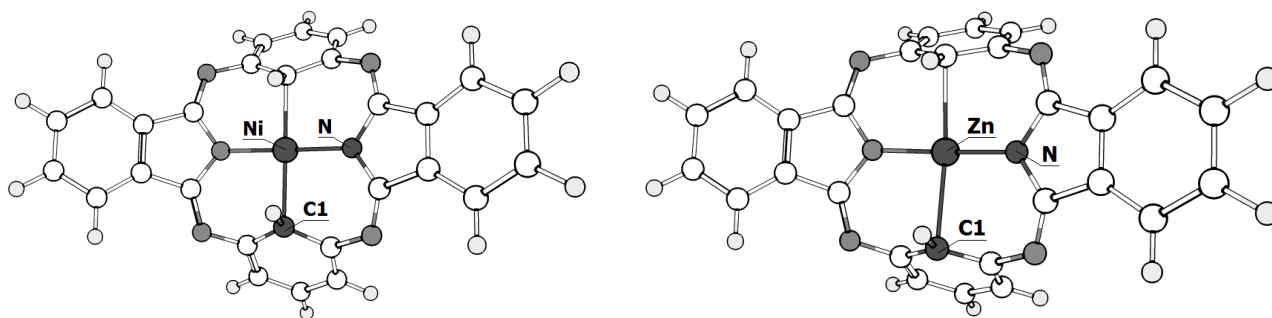


Рис. 1. Молекулярная структура комплексов $\text{NiC}_{28}\text{N}_6\text{H}_{16}$ и $\text{ZnC}_{28}\text{N}_6\text{H}_{16}$.

Таблица 1. Натуральные заряды на атомах и индексы связей по Вайбергу металлокомплексов.

	$\text{NiC}_{28}\text{N}_6\text{H}_{16}$		$\text{ZnC}_{28}\text{N}_6\text{H}_{16}$
Атом	Заряд (в единицах заряда e)		
Me	0.88		2.70
C1	-0.44		-0.64
N	-0.66		-1.24
Связь	Индекс связи по Вайбергу		
Me-C1	0,28		0,18
Me-N	0,47		0,36

Авторы благодарят РНФ за финансовую поддержку исследований (грант № 17-73-10198).

ЭФФЕКТЫ С–С И С–Н СВЕРХСОПРЯЖЕНИЯ В МОЛЕКУЛЕ АЦЕНАФТЕНА ПО ДАННЫМ NBO-АНАЛИЗА

Отлётов А.А., Гиричев Г.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр. 7,
г. Иваново, Россия, arseney_otlyotov@mail.ru

С помощью NBO-анализа распределения электронной плотности (в приближении B3LYP/сс-pVTZ) установлено наличие эффектов сверхсопряжения С–С и С–Н типов в свободной молекуле аценафтена (рис. 1). Данным эффектам соответствуют донорно-акцепторные взаимодействия натуральных орбиталей связей: $\sigma(\text{C}(\text{sp}^3)\text{--C}(\text{sp}^3)) \rightarrow \sigma^*(\text{C}=\text{C})$, $E^{(2)} = 5,22$ ккал/моль; $\sigma(\text{C}\text{--H}) \rightarrow \pi^*(\text{C}=\text{C})$, $E^{(2)} = 3,37$ ккал/моль.

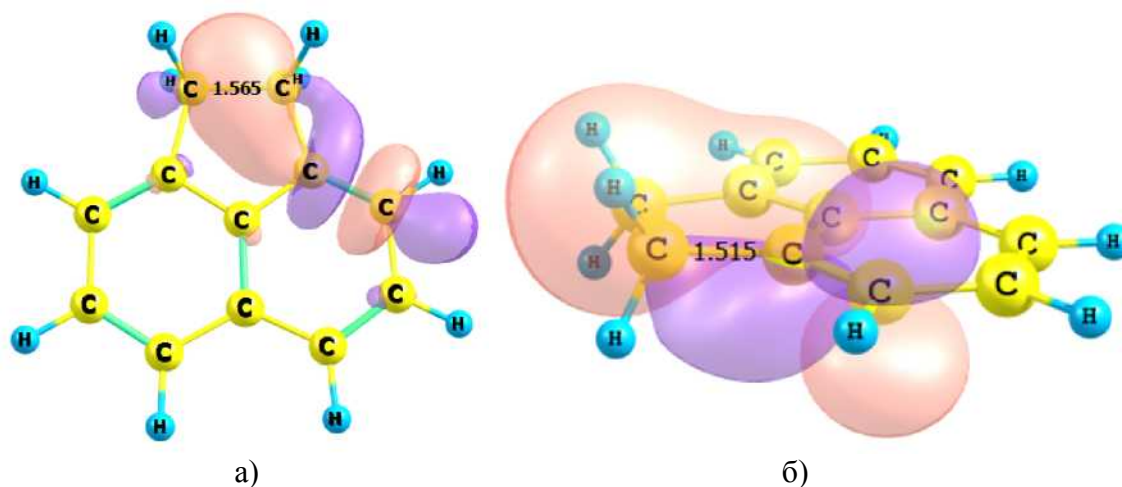


Рисунок 1. Донорно-акцепторные взаимодействия: $\sigma(\text{C}(\text{sp}^3)\text{--C}(\text{sp}^3)) \rightarrow \sigma^*(\text{C}=\text{C})$ (а) и $\sigma(\text{C}\text{--H}) \rightarrow \pi^*(\text{C}=\text{C})$ (б)

Эффект сверхсопряжения (С–С) проявляется в увеличении длины связи $\text{C}(\text{sp}^3)\text{--C}(\text{sp}^3)$ на 0,02 Å, по сравнению с её типичным значением (табл. 1). Укорочение связи $\text{C}(\text{sp}^3)\text{--C}(\text{sp}^2)$ на 0,02 Å по сравнению с характерной одинарной связью свидетельствует о её вовлеченности в сопряжение между пятичленным циклом и нафталиновым фрагментом молекулы.

Таблица 1. Длины связей в пятичленном фрагменте молекулы по данным расчёта B3LYP/сс-pVTZ и типичные длины аналогичных связей по данным [1].

Связь	Длина связи, Å	Тип аналогичной связи, [1]	Длина аналогичной связи, Å, [1]
$\text{C}(\text{sp}^3)\text{--C}(\text{sp}^3)$	1,565	$\text{C}(\text{sp}^3)\text{--C}(\text{sp}^3)$	1,541
$\text{C}(\text{sp}^3)\text{--C}(\text{sp}^2)$	1,515	$\text{C}\equiv\text{CH}_2\text{--C}_{\text{ar}}$	1,510
$\text{C}(\text{sp}^3)\text{--H}$	1,091	$\text{C}_2\text{--C--H}_2$	1,092

1. Allen, F.H., Watson, D.G., Brammer, L., Orpen, A.G., Taylor, R., International Tables for Crystallography, Vol. C, p. 790–811.

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ MoF_5 : ЭФФЕКТ ЯНА-ТЕЛЛЕРА И СПИН-ОРБИТАЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Слизнев В.В., Пименов О.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет, НИИ термодинамики и кинетики химических процессов, Шереметевский пр. 7, г. Иваново, Россия, sliznev@isuct.ru

С использованием методов самосогласованного поля в полном активном пространстве (CASSCF) и многоконфигурационной квазивыврожденной теорий возмущения 2-го порядка (MCQDPT2) было изучено строение молекулы MoF_5 в основном и возбужденных электронных состояниях. Электронные оболочки атомов были описаны полноэлектронными базисными наборами Sapporo-rTZP+D. Скалярные релятивистские эффекты и спин-орбитальное взаимодействие (SOC) были учтены с использованием операторов Дугласа-Кролла-Гесса 3-го порядка и Брейта-Паули, соответственно. Учет SOC был выполнен с волной функций метода MCQDPT2 (SO-MCQDPT2).

Молекула MoF_5 с конфигурацией D_{3h} обладает тремя орбитальными электронными состояниями $^2E''$, $^2E'$ и $^2A_1'$, происходящими из 2D состояния свободного катиона Mo^{5+} . Энергии переходов $^2E'' \rightarrow ^2E'$ и $^2E'' \rightarrow ^2A_1'$ равны 11780 и 35217 cm^{-1} , соответственно. Вследствие эффекта Яна-Теллера (JT) D_{3h} структура в орбитально вырожденных состояниях $^2E''$ и $^2E'$ искажена в направлении конфигураций симметрии C_{2v} ($^2E'' \rightarrow ^2A_2 + ^2B_1$; $^2E' \rightarrow ^2A_1 + ^2B_2$). В основном состоянии энергия JT стабилизации ($\Delta E_{JT} = E(^2E'', D_{3h}) - E(^2A_2, C_{2v})$) и относительная энергия структуры C_{2v} с электронным состоянием 2B_1 ($\Delta E = E(^2B_1, C_{2v}) - E(^2A_2, C_{2v})$) равны 554 и 24 cm^{-1} , соответственно. Относительная энергия низшей переходной структуры C_{4v} на пути псевдовращения по механизму Берри равна 262 cm^{-1} ($\Delta E = E(^2B_2, C_{4v}) - E(^2A_2, C_{2v})$).

Учет SOC «гасит» эффект Яна-Теллера. В основном орбитальном состоянии $^2E''$ (D_{3h}) энергия спин-орбитального расщепления составляет 742 cm^{-1} . Конфигурация D_{3h} в основном спин-орбитальном состоянии $^2E_{1/2}$ отвечает на ППЭ седловой точке 2-го порядка. Конфигурация C_{2v} является равновесной структурой основного спин-орбитального состояния $^2E_{1/2}$, происходящего из орбитального терма 2A_2 : $\Delta E = E(^2E_{1/2}, D_{3h}) - E(^2E_{1/2}, C_{2v}) = 244 \text{ cm}^{-1}$.

Выполнена интерпретация электронографических (ЭГ) данных, полученных в работе [1] в рамках модели, учитывающей вклады равновесных конфигураций молекулы MoF_5 в общую интенсивность молекулярного рассеяния. В модель последовательно включались конфигурации, соответствующие стационарным точкам на ППЭ: $C_{2v}(1^2E_{1/2})$, $C_{2v}(2^2E_{1/2})$, $D_{3h}(^2E_{1/2})$, $C_{4v}(^2E_{3/2})$ и $D_{3h}(^2E_{3/2})$, при этом вклад каждой конфигурации в теоретический аналог функции молекулярного рассеяния $sM(s)_{\text{theor}}$ рассчитывался согласно распределению Больцмана при температуре эксперимента ($T=551\text{K}$). Установлено, что при интерпретации эксперимента ни модели симметрии C_{2v} , ни модели $C_{2v} + D_{3h} + C_{4v}$ не может быть отдано предпочтение.

Благодарность. Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку работы (проект N 16-03-00855А); министерство науки и высшего образования РФ (грант N 4.3232.2017/4.6) за обеспечение вычислительными ресурсами.

1. Girichev G.V., Giricheva N.I., Krasnova O.G.// J. mol. Struct., 2001, V. 567-568, p. 203-210

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И АРОМАТИЧНОСТЬ ТИАДИАЗОЛ-АННЕЛИРОВАННОГО ГЕМИГЕКСАФИРАЗИНА И ГЕТЕРООАЗАПОРФИРИНОИДА

Веретенников В.В., Мерлян А.П., Отлёттов А.А., Жабанов Ю.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново, Ивановская область, Россия

С помощью квантово-химических расчётов в приближении B3LYP/pcseg-2 выполнена оптимизация геометрических параметров и вычислены частоты колебаний для 7 таутомеров молекулы гемигексафиазина (ГГФ, рис. 1а) и 17 таутомеров тиадiazол-аннелированного гемигексафиазина (ТДАГГФ, рис. 1б). Согласно данным расчётов, для обеих молекул минимуму энергии соответствуют структуры симметрии D_{3h} , в которых 3 внутренних атома водорода образуют ковалентные связи с атомами N пиррольных фрагментов молекул.

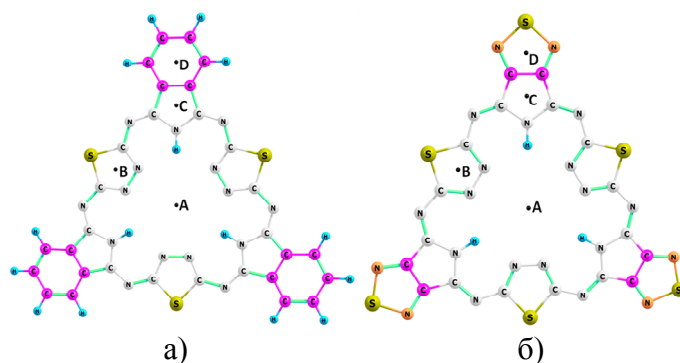


Рисунок 1. Модель молекул ГГФ и ТДАГГФ (таутомеры симметрии D_{3h}).

Ароматичность макроцикла и его отдельных циклических фрагментов для таутомеров молекул ГГФ и ТДАГГФ (симметрий D_{3h} , рис. 1а, б) оценивалась с использованием традиционных критериев ароматичности HOMA, NICS(0), NICS(1), а также критерия FLU [1], рассчитанного в рамках формализма теории QTAIM. Критерий FLU описывает флуктуацию электронного заряда между соседними атомами в данном цикле. Основные результаты расчётов критериев ароматичности приведены в Табл. 1.

Таблица 1. Критерии ароматичности, рассчитанные для циклических фрагментов таутомеров молекул ГГФ и ТДАГГФ.

	NICS(0)	NICS(1)	HOMA	FLU
ТДАГГФ				
D_{3h}				
Центр (А)	+1.37	+0.83	0.864	0.022
Тиадiazол (В)	-8.39	-7.23	0.772	0.010
Пиррол (С)	+1.72	-0.68	0.208	0.063
Бензол (D)	-7.06	-8.94	0.991	0.001
ГГФ				
D_{3h}				
Центр (А)	+1.52	+0.96	0.833	0.024
Тиадiazол (В)	-8.68	-7.60	0.801	0.009
Пиррол (С)	+4.38	+0.04	0.167	0.073
Тиадiazол (D)	-11.04	-10.43	—	0.008

1. Matito E., Poater J., Duran M., Solà M. // J. Mol. Struct. (THEOCHEM). 2005. V. 727. P. 165-171.

Авторы благодарят РНФ (грант №17-73-10198) за финансовую поддержку исследования

ПОЛУКЛАССИЧЕСКАЯ ДИНАМИКА МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМ: ПРИМЕНЕНИЕ ГАУССОВЫХ ВОЛНОВЫХ ПАКЕТОВ

Парамонов Н. А.¹, Новаковская Ю. В.¹

¹МГУ имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы, д. 1, стр. 3,
Москва, Россия, nikparam@yandex.ru

Изучение динамической эволюции молекулярных систем, особенно в тех случаях, когда требуется выход за рамки классической молекулярной динамики, обусловленный ожидаемой неадиабатичностью процесса или заметной вероятностью туннельного превращения, до сих пор является открытой задачей. В качестве одного из наиболее перспективных методов можно рассматривать полуклассическую ядерную динамику при использовании базиса гауссовых волновых пакетов для описания изучаемого состояния:

$$|\Psi\rangle = \sum_k D_k |g_k\rangle$$

$$|g_k\rangle = \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi}\right)^{1/4} \exp\left(\frac{1}{\hbar}\left(-\frac{1}{2}m\omega(x - q_k)^2 + ip_k x\right)\right)$$

Гауссовы волновые пакеты удобно применять при решении как квантовых, так и классических задач. С одной стороны, средние значения квантовомеханических операторов, рассчитанные в состояниях, аппроксимируемых суперпозициями волновых пакетов, как правило, имеют аналитический вид. С другой стороны, динамику отдельных волновых пакетов можно описывать с помощью классических траекторий, определяя перемещение центров пакетов в фазовом пространстве (координат q и импульсов p) в соответствии с уравнениями Ньютона. В методе полуклассической динамики эти свойства гауссовых волновых пакетов могут быть использованы в полной мере: положение базисных функций рассчитывается классически, а их веса D в аппроксимации волновой функции искомого состояния – в рамках квантового подхода при помощи уравнений, полученных из вариационного принципа Дирака-Френкеля:

$$\left\langle \delta\Psi \left| \hat{H} - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right| \Psi \right\rangle = 0$$

В результате классическая траекторная динамика оказывается совмещена с квантовым (вероятностным) описанием состояния системы. Начальные условия динамической эволюции определены решением стационарной квантовой задачи (например, для основного состояния) и требуемым дополнительным возбуждением системы.

В данной работе найдены рациональные способы построения начальных стационарных состояний и предложены различные варианты моделирования последующей эволюции системы в различных потенциалах при использовании ограниченных наборов гауссовых волновых пакетов.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ДВУХАТОМНЫХ СОЕДИНЕНИЯ АРГОНА

Мальцев М.А.^{1,2}, Морозов И.В.², Осина Е.Л.²¹Московский физико-технический институт (государственный университет),
Институтский переулок 9, г. Долгопрудный²Объединенный институт высоких температур, Ижорская ул. 13с2, г. Москва

Заряженные двухатомные соединения с аргоном играют важную роль в масс-спектрометрии с аргоновыми источниками плазмы, такими как лазерная абляция индуктивно связанной плазменной масс-спектрометрии (LA-ICP-MS) [1]. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) является одним из наиболее чувствительных методов атомного анализа, вследствие эффективности и надежности ИСП как источника атомных ионов. Несмотря на то, что для создания ИСП могут быть использованы различные газы: N₂, O₂, He, Ne, воздух, чаще всего для ее генерации выбирают аргон. Этот газ химически инертен, что сводит к минимуму образование нежелательных молекулярных ионов при атомном анализе. Однако, соединения аргона все же присутствуют в плазме. При этом, если даже небольшое количество атомов аргона образует молекулярные ионы с другими компонентами плазмы, то, учитывая высокую плотность аргона в ИПС, они начинают заметно влиять на масс-спектр [1]. Наиболее часто помехи создают аргидные ионы, такие как Ar₂⁺, ArH⁺ и ArO⁺, которые включают фоновые ионы Ar⁺, H⁺ и O⁺. Эти ионы характерны для ИПС-МС анализа. Помехи, возникающие при образовании соединений Ar с ионами M⁺ из элементов в матрице менее заметны, но могут также приводить к значительным осложнениям. В работе [2] проведены исследования большого числа многоатомных ионов аргона, с целью лучшего понимания фундаментальных процессов в ИПС, связанных с их обилием в масс-спектре. Для количественной оценки распространенности аргидов элементов в ИПС, оценки степени их опасности при проявлении спектральных помех и нахождения условий снижения уровня аргидов необходимы данные о их термодинамических свойствах. Однако, в литературе информация о таких свойствах практически отсутствуют.

Расчеты термодинамических свойств по молекулярным постоянным чаще всего проводятся в приближении «гармонический осциллятор - жесткий ротатор» (Harmonic Oscillator and Rigid Rotor). При этом предполагается наличие единственного минимума на потенциальной кривой межатомного взаимодействия, окрестности которого описываются квадратичной формой от колебательных координат. Однако, в случае двухатомных молекул с ван-дер-ваальсовским типом связи, для которых энергии диссоциации и частоты колебаний низки, а межъядерные расстояния велики, использование «гармонического приближения» становится невозможным. В этих случаях возникает необходимость использования в расчетах разного вида негармонических потенциалов межатомного взаимодействия.

В данной работе мы представляем расчеты термодинамических функций следующих двухатомных соединений с аргоном: ArV⁺, ArCo⁺, Ar₂, Ar₂⁺, ArH и ArH⁺. За основу расчетов были взяты различные полуэмпирические и теоретические расчеты потенциальных кривых основных и возбужденных электронных состояний. Далее с помощью программы LEVEL [3] было решено уравнение Шредингера и были рассчитаны колебательно-вращательные спектры молекул. Полученные спектры были суммированы во внутреннюю статистическую сумму с помощью разработанной программы [4], и были рассчитаны основные термодинамические функции в диапазоне температур до 10000 К в форме, представленной в [5].

1. Travis M. Witte, R.S. Houk // Spectrochimica Acta Part B, 2012, V. 69, p. 25-31
2. R.S. Houk, Narong Praphairaksit // Spectrochimica Acta Part B, 2001, V. 56, p. 1069-1096
3. Le Roy R.J. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 2016, V. 186, p. 167
4. Maltsev M.A., Kulikov A.N., Morozov I.V. // Journal Conference Series, 2016, V. 774, p. 012023
5. Гурвич Л.В. Бергман Г.А. Вейц И.В. и др. // М.:Наука, 1982

КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛЫ 4-МЕТИЛПИРИДИН-N-ОКСИДА с BF_3 ($\text{BF}_3\text{-PyO-CH}_3$)

Воеводина Е.А., Белова Н.В., Слизнев В.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет, НИИ термодинамики и кинетики химических процессов, Шереметевский пр. 7, г. Иваново, Россия, belova@isuct.ru

Многие гетероароматические N-оксиды проявляют биологическую активность, что вызывает несомненный практический интерес к их детальному изучению. Среди них есть соединения, обладающие канцерогенными, мутагенными, бактерицидными, анальгетическими, противосудорожными, рострегулирующими и апоптогенными свойствами. Согласно многочисленным исследованиям, биохимическая активность гетероциклических N-оксидов напрямую связана с процессами комплексообразования в живых организмах. Научный интерес как комплексообразующие реагенты эти соединения представляют благодаря высокой донорной способности группы $\text{N}\rightarrow\text{O}$ и ее пространственной доступности. Широкие возможности их химической модификации, связанной с введением заместителей, различающихся по электронодонорной/акцепторной способности, позволяют оценить влияние структуры гетероциклических N-оксидов на комплексообразующие свойства.

В данной работе посредством квантово-химических расчетов, выполненных с использованием пакета программ GAUSSIAN 03 в приближении DFT (B3LYP, базис cc-pVTZ), изучены конформационные свойства комплекса 4-метилпиридин-N-оксида с BF_3 ($\text{BF}_3\text{-PyO-CH}_3$) как одного из примеров комплексов N-оксидов с ν -акцепторами.

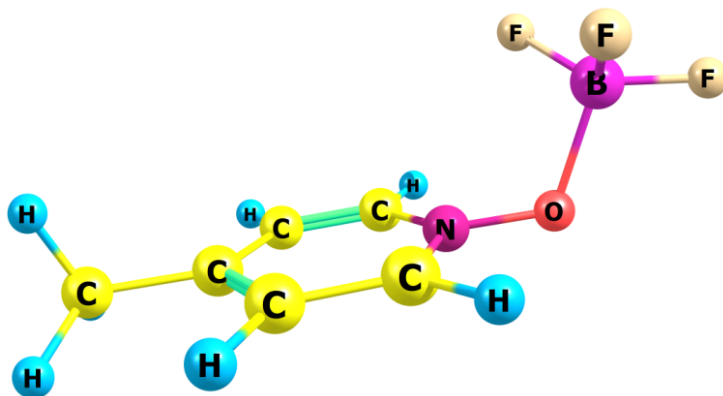


Рис. 1. Геометрическое строение комплекса 4-метилпиридин-N-оксида с BF_3 .

Установлено, что минимуму на поверхности потенциальной энергии отвечает структура, в которой гетероцикл имеет плоское строение, заместители $-\text{CH}_3$ и $-\text{BF}_3$ располагаются таким образом, что связь В-О находится напротив одной из связей С-Н метильной группы (в цис-положении).

Исследованы потенциальные кривые внутреннего вращения фрагментов молекулы относительно друг друга вокруг связей В-О, С-С, N-О. Сканирование поверхности потенциальной энергии при изменении двугранных углов производилось с шагом 10° (и с шагом 5° в области минимумов и максимумов на ППЭ). Потенциальная кривая вращения вокруг связи В-О имеет период 120° , при этом максимуму энергии отвечает значение угла $\text{FBON} = 120^\circ$, а минимум приходится на $\text{FBON} = 60^\circ$. Еще один минимум с транс-расположением связей В-О и одной из связей С-Н метильной группы обнаружен при изучении вращения метильной группы.

Благодарность. Авторы благодарят Министерство науки и высшего образования РФ за финансовую поддержку настоящей работы (грант N 4.3232.2017/4.6).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ BaO-CeO₂ И CeO₂-ZrO₂ ПО ДАННЫМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ**С.И. Лопатин, С.М. Шугуров***Санкт-Петербургский государственный университет*

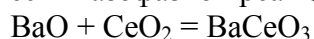
В последние годы появилось большое количество работ, посвященных применению сложных оксидных систем на основе диоксида церия, применяемых при производстве твердых электролитов, ионных и электронно-ионных проводников, а также в процессах очистки промышленных и автомобильных выбросов. При высокотемпературном синтезе и длительной эксплуатации при повышенных температурах церийсодержащих оксидных композитов возможно протекание процессов избирательного испарения легколетучих компонентов, приводящих к изменению состава конденсированной фазы и, соответственно, изменению заданных свойств.

Работа посвящена изучению процессов парообразования и термодинамических свойств систем BaO-CeO₂ и CeO₂-ZrO₂ при высоких температурах. Исследование проводилось методом высокотемпературной дифференциальной масс-спектрометрии – наиболее информативным методом изучения высокотемпературных процессов, протекающих с участием паровой фазы.

При температуре порядка 2000 К в паре над системой BaO-CeO₂ присутствовали Ba, BaO, CeO, CeO₂, BaCeO₃ и атомарный кислород и протекало избирательное испарение более летучего оксида бария. Определение активностей компонентов конденсированной фазы дало возможность установить зависимость величины энергии Гиббса от состава конденсированной фазы при температуре 2000 К. В изученной системе наблюдается отрицательное отклонение от идеального поведения давления BaO во всем диапазоне составов конденсированной фазы, а CeO₂ – в области составов от 70 до 10 мол. % BaO. Измерение парциального давления оксида бария над цератом бария в достаточно широком температурном интервале сделало возможным определить величину стандартной энтальпии образования кристаллического BaCeO₃, равную -1692±17 кДж/моль.

При температуре порядка 2100 К в паре над системой CeO₂-ZrO₂ присутствовали CeO, CeO₂ и кислород. ZrO и ZrO₂ появлялись в паре при температуре 2500 К. Сосуществование в газовой фазе оксидов церия и циркония не наблюдали. Величины активностей CeO₂ в конденсированной фазе определяли дифференциальным методом, а активностей ZrO₂ по уравнению Гиббса-Дюгема. В области концентраций 90 – 9 мол. % CeO₂ при температуре 2150 К наблюдается значительное отклонение величин от идеального поведения.

Присутствие в паре над системой BaO-CeO₂ оксидов бария и церия, а также молекулы BaCeO₃ позволило измерить парциальные давления молекулярных форм пара и константы равновесия газофазной реакции



в температурном интервале 2000-2100 К и определить величину стандартной энтальпии образования газообразного церата бария, равную -1069±26 кДж/моль.

СОДЕРЖАНИЕ

THE EQUILIBRIUM MOLECULAR STRUCTURE OF 1-METHYLISATIN BY GAS-PHASE ELECTRON DIFFRACTION AND COUPLED CLUSTER CALCULATIONS Belyakov A.V., Nikolaenko K.O., Oskorbin A.A., Vogt N., Rykov A.N., Shishkov I.F.	3
ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ 1,2-ДИПРОПИЛДИАЗИРИДИНА И 1,2,3-ТРИЭТИЛДИАЗИРИДИНА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ Агеев Г.Г., Хайкин Л.С., Кочиков И.В., Рыков А.Н., Грикина О.Е., Шишков И.Ф.	4
КИНЕМАТИЧЕСКАЯ АНГАРМОНИЧНОСТЬ КОЛЕБАНИЙ НЕЖЕСТКИХ МОЛЕКУЛ Батаев В.А., Пупышев В.И., Годунов И.А.	5
ИЗУЧЕНИЕ КОНФОРМАЦИОННОГО МНОГООБРАЗИЯ МЕФЕНАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДАМИ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР И КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ Белов К.В., Ходов И.А., Ефимов С.В., Батиста де Карвальо Л.А.Е. ⁴	6
THE EQUILIBRIUM MOLECULAR STRUCTURE OF GASEOUS 3-METHYL-4-NITRO-FUROXAN BY ELECTRON DIFFRACTION AND COUPELED CLUSTER CALCULATIONS Belyakov A.V., Oskorbin A.A., Losev V.A., Rykov A.N. Shishkov I.F.	7
НЕАДИАБАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СПИН-ОРБИТАЛЬНЫХ $A^1\Sigma^+ - b^3\Pi$ И $D^1\Pi - d^3\Pi$ КОМПЛЕКСОВ МОЛЕКУЛЫ $LiRb$ НА ОСНОВЕ НЕЭМПИРИЧЕСКИХ РАСЧЁТОВ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ Бормотова Е.А.	8
ЯДЕРНАЯ ДИНАМИКА ВОДОРОДСВЯЗАННЫХ КОМПЛЕКСОВ РАЗНОЙ ПРИРОДЫ Бубнова К.Е., Гиричева Н.И., Федоров М.С., Сырбу С.А., Гиричев Г.В.	9
ИКС СИСТЕМЫ ПАРА-Н-ДОДЕЦИЛОКСИБЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА - ЕЕ ПИРИДИНОВЫЙ ЭФИР ПРИ РАЗЛИЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ КОМПОНЕНТОВ Бубнова К.Е., Гиричева Н.И., Федоров М.С., Сырбу С.А., Гиричев Г.В.	10
ЛЕСТНИЧНЫЕ ОПЕРАТОРЫ ОСЦИЛЛЯТОРА МОРЗЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛ Краснощеков С.В., Степанов Н.Ф., Чан С., Бехтерева Е.С., Улеников О.Н.	11
ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ БИС-ХЕЛАТОВ $Zn(II)$ Чех А.С., Короченцев В.В.	12
СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАЗОЛА И ТРИАЗОЛОВ. КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ Денисик М.Г., Матулис В.Э.	13
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОТРЕКСАТ-ФУЛЛЕРЕНОЛОВЫХ КОНЬЮГАТОВ Дикусар Е.А., Пушкарчук А.Л., Безъязычная Т.В., Поткин В.И., Солдатов А.Г., Кутень С.А., Стёпин С.Г.	14
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРОДУКТАХ СГОРАНИЯ СМЕСИ УГЛЕВОДОРОДА С ОРГАНИЧЕСКИМ ОКИСЛИТЕЛЕМ, СОДЕРЖАЩИМ $-NO_2$ И $-NF_2$ ГРУППЫ Дорофеев Е.М., Лемперт Д.Б.	15
СОСТАВ ПАРА ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ АЛКИЛИМИДАЗОЛИЯ С ФТОРСОДЕРЖАЩИМИ АНИОНАМИ Дунаев А.М., Моталов В.Б., Говоров Д.Н., Кудин Л.С.	16
КОНФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ГИДРАЗОНА, ОБРАЗОВАННОГО ПИРИДОКСАЛЬ-5-ФОСФАТОМ И ИЗОНИАЗИДОМ Погонин А.Е., Гамов Г.А., Завалишин М.Н., Шарнин В.А.	17
СТРОЕНИЕ И ДИНАМИКА МОЛЕКУЛ ОКСАЛИЛГАЛОГЕНИДОВ В ВОЗБУЖДЕННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЯХ Годунов И.А., Яковлев Н.Н., Маслов Д.В., Абраменков А.В., Батаев В.А.	18

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА V-Ti КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА

Голосная М.Н., Никитина Н.А., Пичугина Д.А., Кузьменко Н.Е. 19
 ПРИМЕНЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ МЕТОДОВ КВАНТОВОЙ ХИМИИ К ВЫЧИСЛЕНИЮ
 ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ КАТИОНОВ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ СОСТАВА C_nMIm (n
 $= 2, 4, 6$)

Говоров Д.Н., Кудин Л.С., Дунаев А.М. 20
 ТЕРМОДИНАМИКА ГЕТЕРОГЕННЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ Al_2O_3-MGO ПРИ
 1900 К

Грибченкова Н.А., Сморгачев К.Г., Колмаков А.Г., Алиханян А.С. 21
 АНАЛИЗ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ КАРБИНОПОДОБНОЙ УГЛЕРОДНОЙ
 ПЛЕНКИ, СИНТЕЗИРОВАННОЙ ИМПУЛЬСНО-ПЛАЗМЕННЫМ МЕТОДОМ

Иваненко И.П., Краснощекоев С.В., Павликов А.В. 22
 ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ $Gd(III)$ СО СТЕАРАТ-АНИОНОМ И
 БЕТА-ДИКЕТОНАМИ

Иванин С.Н., Бузько В.Ю., Панюшкин В.Т. 23
 ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕОМЕТРИИ И ЭНЕРГИИ СВЯЗЫВАНИЯ
 КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ТРИАДЫ СИЛИКАТЕИНА- α С МОЛЕКУЛОЙ ОРТОКРЕМНИЕВОЙ
 КИСЛОТЫ

Изотова Е.Д., Багаева Т.В. 24
 ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ПРОИЗВОДНЫХ 1,2,4-ТРИАЗОЛА
 И 1,2,4-ТРИАЗИНА НА ИХ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ УДЕРЖИВАНИЕ

Карасева И.Н., Курбатова С.В. 25
 ТЕРМОДИНАМИКА ПАРООБРАЗОВАНИЯ ФЕНАНТРОЛИНОВОГО КОМПЛЕКСА
 ПИВАЛАТА КАДМИЯ $Cd_2Piv_4Phen_2$

Каюмова Д.Б., Малкерова И.П., Мамонтова С.Н., Камкин Н.Н., Шмелев М.А., Сидоров
 А.А., Алиханян А.С. 26
 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ НИТРАТОВ
 АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ

Храпковский Г.М., Чачков Д.В., Гарифзянова Г.Г., Д.Л. Егоров, А.Г. Шамов 27
 ИДЕНТИФИКАЦИЯ ВЗАИМОСВЯЗИ КЛЮЧЕВЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В АКТИВНЫХ
 ЦЕНТРАХ ФЕРМЕНТОВ И МАКРОСПИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИ ГИДРОЛИЗЕ
 ЦЕФАЛОСПОРИНОВЫХ АНТИБИОТИКОВ МЕТАЛЛО- β -ЛАКТАМАЗОЙ

Хренова М.Г., Кривицкая А.В., Цирельсон В.Г. 28
 ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ
 МОЛЕКУЛ 2-ГИДРОКСИТИОБЕНЗАМИДА И СТРЕПТОЦИДА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Колесникова И.Н., Рыков А.Н., Шишков И.Ф. 29
 ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ПИРАЗОЛОНАТНОГО КОМПЛЕКСА ТЕРБИЯ ПО
 РЕЗУЛЬТАТАМ DFT РАСЧЕТОВ

Королькова К.А., Белова Н.В., Пименов О.А. 30
 ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ПИРАЗОЛОНАТНОГО КОМПЛЕКСА НЕОДИМА ПО
 РЕЗУЛЬТАТАМ DFT РАСЧЕТОВ

Котова В.Е., Белова Н.В., Пименов О.А. 31
 ДИАБАТИЧЕСКОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ КАК АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ МЕТОД ОПИСАНИЯ
 ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ СОСТОЯНИЙ ОДНОЙ СИММЕТРИИ

Козлов С.В. 32
 АВТОМАТИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ИОНИЗАЦИИ МОЛЕКУЛ ЭЛЕКТРОНАМИ ДЛЯ
 МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЙ УСТАНОВКИ ПРИ ПОМОЩИ
 ПРОГРАММИРУЕМОГО ИСТОЧНИКА ПИТАНИЯ 33

Краилов А.А., Дунаев А.М., Кудин Л.С. 33

СОПОСТАВЛЕНИЕ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ЧАСТОТ, РАССЧИТАННЫХ МЕТОДАМИ ОПЕРАТОРНОЙ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ ВАН ФЛЕКА И КОЛЕБАТЕЛЬНОГО САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ	
Краснощеков С.В.	34
РАСЧЕТ АНГАРМОНИЧЕСКИХ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛЫ ДИБОРАНА МЕТОДОМ ОПЕРАТОРНОЙ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ ЧЕТВЕРТОГО ПОРЯДКА	
Краснощеков С.В.	35
ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ РАСЧЕТОВ АНГАРМОНИЧЕСКИХ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ С ПОМОЩЬЮ ЧИСЛЕННО-АНАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАЛИЗАЦИИ ОПЕРАТОРНОЙ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ ВАН ФЛЕКА	
Краснощеков С.В., Степанов Н.Ф.	36
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ DFT-ДЕСКРИПТОРЫ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ	
Крылов Е.Н., Вирзум Л.В.	37
МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ СУБЛИМАЦИИ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА	
Кудин Л.С., Дунаев А.М., Моталов В.Б., Михеев Е.Н.	38
МОДЕЛИРОВАНИЕ КВАЗИЗАМКНУТЫХ ЦИКЛОВ ОПТИЧЕСКИХ ПЕРЕХОДОВ В МОЛЕКУЛАХ СОЕДИНЕНИЙ ТЯЖЁЛЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	
Кудрин А.В., Зайцевский А.В., Исаев Т.А.	39
ИЗМЕНЕНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СТРУКТУРЫ И ЭНЕРГИИ ДИАЛАНИНА ПРИ ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ДИМЕРОМ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ	
Курбатова М.С., Баранников В.П., Гиричева Н.И.	40
ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССА СУБЛИМАЦИИ 5,10,15,20-ТЕТРАКИС(4'- ФТОРФЕНИЛ)ПОРФИНА	
Курочкин И.Ю., Краснов А.В., Погонин А.Е., Киселёв А.Н.	41
ИССЛЕДОВАНИЕ ИСПАРЕНИЯ ФОТОХРОМНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СПИРОПИРАНОВ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ КНУДСЕНА	
Кузьмин Н.А., Дунаев А.М., Моталов В.Б., Кудин Л.С.	42
НЕЭМПИРИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ, РАДИАЦИОННЫХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СМЕСЕЙ Rb-Ar И Cs-Ar	
Медведев А.А.	43
ВЛИЯНИЕ РЕЛЯТИВИСТСКИХ ЭФФЕКТОВ НА РАДИАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ВОЗБУЖДЁННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ LiRb И LiCs	
Медведев А.А., Бормотова Е.А., Козлов С.В.	44
DFT-МОДЕЛИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР 3d-МЕТАЛЛОХЕЛАТОВ ОТКРЫТОГО И ЗАМКНУТОГО КОНТУРОВ С (N,N)-, (N,O)- И (N,S)- ЛИГАНДАМИ И СОЧЛЕНЕННЫМИ ХЕЛАТНЫМИ ЦИКЛАМИ	
Михайлов О.В., Чачков Д.В.	45
КОЛЛЕКТИВНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМОВ И ЭНЕРГЕТИКА БИОМОЛЕКУЛ	
Митин А.В.	46
ПИВАЛАТЫ МЕДИ(I) И ПАЛЛАДИЯ(II): СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССОВ С ИХ УЧАСТИЕМ	
Морозова Е.А., Столяров И.П., Малкерова И.П., Хорошилов А.В., Алиханян А.С.	47
НЕЭМПИРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЫ ДИФТОРИДА МЕДИ В ОСНОВНОМ И НИЗШИХ ВОЗБУЖДЁННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЯХ	
Наваркин И.С., Соломоник В.Г., Смирнов А.Н.	48
КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ БИЯДЕРНЫХ КАРБОКСИЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ(II) С ТЕРМИНАЛЬНЫМИ АЗОТСОДЕРЖАЮЩИМИ ЛИГАНДАМИ	
Никифоров А.А., Блинов Д.О., Еремин А.В., Панина Н.С., Беляев А.Н.	49

ГЕОМЕТРИЯ И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ НИТРОТОЛУОЛОВ В ГАЗООБРАЗНОМ СОСТОЯНИИ ПО ДАННЫМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАЧЕТОВ	
Николаева Е.В., Чачков Д.В., Шамов А.Г., Храпковский Г.М.	50
ОСОБЕННОСТИ КОЛЛЕКТИВНЫХ ДВИЖЕНИЙ В ВОДОРОДНО-СВЯЗАННЫХ СИСТЕМАХ	
Новаковская Ю.В.	51
НОВОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ О СТРУКТУРЕ ВРАЩАТЕЛЬНО-КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА СВОБОДНОЙ СИСТЕМЫ ЧАСТИЦ	
Новосадов Б.К.	52
РАЗВИТИЕ РЕЛЯТИВИСТСКОГО МЕТОДА СВЯЗАННЫХ КЛАСТЕРОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ С НЕСКОЛЬКИМИ ОТКРЫТЫМИ ОБОЛОЧКАМИ	
Олейниченко А.В., Зайцевский А.В., Элиав Э.	53
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ДИФЕНИЛСУЛЬФИДОВ	
Пашенко К.П., Бурмистрова Д.А., Сенкевич М.А.	54
THE SOME CASES OF METALLOPHILIC INTERACTION IN THE GAS PHASE	
О.А.Pimenov, R.J.F.Berger, V.V.Sliznev	55
ВЛИЯНИЕ ДВИЖЕНИЯ ЛЮТЕИНА НА НЕФОТОХИМИЧЕСКОЕ ТУШЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ В КОМПЛЕКСЕ ЛНСП РАСТЕНИЙ	
Поддубный В.В., Козлов М.И.	56
ПОЛУЧЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ КРИВЫХ И МАТРИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ СПИН-ОРБИТАЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДЛЯ СОСТОЯНИЙ $A^1\Sigma$ И $b^3\Pi$ МОЛЕКУЛЫ K_2	
Поляев А.В.	57
СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ФЛАВОНОИДОВ	
Пулин В.Ф., Суринская Т.Ю., Рыжова Е.В.	58
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ СОПРЯЖЁННО-ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	
Пулин В.Ф., Суринская Т. Ю., Рыжова Е. В.	59
СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ШЕСТИЧЛЕННЫХ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	
Пулин В.Ф., Суринская Т. Ю., Рыжова Е. В.	60
МЕТОД НАХОЖДЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ СОСТОЯНИЙ ПРИ СКЕЛЕТНЫХ ТРАНСФОРМАЦИЯХ ЦИКЛООКТОТЕТРАЕНА	
Родин Е.А., Томилин О.Б., Родионова Е.В., Фомина Л.В.	61
МОДЕЛИРОВАНИЕ СЛОЕВ ЛЕНГМЮРА НА ОСНОВЕ ДИФИЛЬНЫХ БЕТА-ДИКЕТОНОВ	
Руднов П.С., Бузько В.Ю., Соколов М.Е., Панюшкин В.Т.	62
ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ БИЯДЕРНЫХ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ ДИФТОРИДА БОРА С СУЛЬФИДНОЙ, ДИСУЛЬФИДНОЙ И ДИСЕЛЕНИДНОЙ ГРУППАМИ	
Самойлов И.С., Тихонов С.А., Свистунова И.В., Борисенко А.В., Вовна В.И.	63
ГЕКСАФТОРОСИЛИКАТЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С НИКОТИНАМИДОМ: СИНТЕЗ, ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ	
Санникова В.А.	64
КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	
Шлыков С.А., Кузьмина Л. Е., Чан Динь Фиен	65
НЕОРГАНИЧЕСКИЕ АССОЦИАТЫ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ	
Шугуров С.М., Лопатин С.И., Панин А.И.	66
ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ $LN(NO_3)_3(NMPA)_3$ ($LN = SM, EU$) МЕТОДАМИ РФЭС И ТФП	
Вовна В.И., Шурыгин А.В., Короченцев В.В.	67

ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА БОРФТОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНА С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ Сидорин А.Е., Тихонов С.А.	68
ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ФОРМАЗАНАТОВ БОРА С АРОМАТИЧЕСКИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ Сидорин А.Е., Тихонов С.А., Самойлов И.С., Борисенко А.В., Вовна В.И.	69
СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ NbX ₄ (X=Cl, Br, I): КВАНТОВАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОНОГРАФИЯ Слизнев В.В.	70
ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА ЯНА-ТЕЛЛЕРА В МОЛЕКУЛАХ NbBr ₄ И NbI ₄ Слизнев В.В., Смородин С.В.	71
ВЫСОКОТОЧНОЕ ОПИСАНИЕ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ ТРАНСУРАНОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ: МОЛЕКУЛЫ AmO И AmO ⁺ Смирнов А.Н., Соломоник В.Г.	72
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРИЧИНЫ КАЖУЩИХСЯ ПАРАДОКСОВ В ЭНЕРГЕТИКЕ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ НА БАЗЕ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ ОКИСЛИТЕЛЕЙ И МЕТАЛЛОВ Согласнова С.И., Лемперт Д.Б.	73
ТЕРМОДИНАМИКА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ И ЭКОЛОГИИ Столярова В.Л.	74
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ОКСИДА МОЛИБДЕНА (VI) Суровая В.Э.	75
СТРОЕНИЕ И ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА НЕЖЕСТКИХ МОЛЕКУЛ. СОЧЕТАНИЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ Тарасов Ю.И., Кочиков И.В.	76
СПЕКТР ВОЗБУЖДЕНИЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ 2-МЕТИЛПРОПАНАЛЯ В S ₁ ВОЗБУЖДЕННОМ ЭЛЕКТРОННОМ СОСТОЯНИИ Терентьев Р.В., Годунов И.А., Маслов Д.В., Яковлев Н.Н., Батаев В.А., Абраменков А.В.	77
ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ γ-ЗАМЕЩЕННЫХ АЦЕТИЛАЦЕОНАТОВ ДИФТОРИДА БОРА Тихонов С.А., Самойлов И.С., Крауклис И.В., Свистунова И.В., Вовна В.И.	78
ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ИЗОМЕРНЫХ АЦЕТИЛНАФТОЛЯТОВ ДИФТОРИДА БОРА Тихонов С.А., Федоренко Е.В., Мирочник А.Г., Осьмушко И.С., Скитневская А.Д., Трофимов А.Б., Вовна В.И.	79
DFT STUDY OF INTERACTIONS BETWEEN HYDROXAMIC ACIDS AND HISTONE DEACETYLASES Toshev N., Cheshmedzhieva D., Dudev T.	80
КВАНТОВО-ТОПОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ: ФАКТЫ, МИФЫ, ПЕРСПЕКТИВЫ Цирельсон В.Г.	81
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ ГОМОЛИЗА КУМИЛГИДРОПЕРОКСИДА Туровский Н.А., Туровская М.К., Дорошкевич В.С., Павленко Р.Р.	82
РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕЖЕСТКИХ СОЕДИНЕНИЙ Туровцев В.В., Каплунов И.А., Орлов Ю.Д.	83

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ СУБЛИМАЦИИ L-ПРОЛИНА И ЕГО ГИДРОКСИПРОИЗВОДНЫХ	
Тюнина В.В., Краснов А.В., Гиричев Г.В., Дунаев А.М.	84
КОНФОРМАЦИИ КАТИОНА ЦИПРОФЛОКСАЦИНА: ГАЗОФАЗНЫЕ РАСЧЁТЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ	
Васильев Н.А., Воронин А.П., Суров А.О.	85
ВИБРОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В МОЛЕКУЛЕ CeCl_3	
Васильев О.А., Соломоник В.Г.	86
ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ N-H...O В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ АМИНОКИСЛОТ	
Волкова Т.Г., Таланова И.О.	87
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАФНАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ: МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ	
Ворожцов В.А., Столярова В.Л., Лопатин С.И.	88
ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЯДА АДДУКТОВ ХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ РЗЭ	
Вовна В.И., Шурыгин А.В., Короченцев В.В.	89
МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОЗБУЖДЕННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛ РЕЛЯТИВИСТСКИМ МЕТОДОМ СВЯЗАННЫХ КЛАСТЕРОВ: НОВЫЕ ПЕРСПЕКТИВЫ	
Зайцевский А.В., Скрипников Л.В., Элиав Э.	90
МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ДИКАРБАГЕМИПОРФИРАЗИНАТОВ НИКЕЛЯ И ЦИНКА ПО ДАННЫМ DFT-РАСЧЕТОВ	
Мерлян А.П., Веретенников В.В.	91
ЭФФЕКТЫ C-C И C-N СВЕРХСОПРЯЖЕНИЯ В МОЛЕКУЛЕ АЦЕНАФТЕНА ПО ДАННЫМ NBO-АНАЛИЗА	
Отлётов А.А., Гиричев Г.В.	92
СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ MoF_5 : ЭФФЕКТ ЯНА-ТЕЛЛЕРА И СПИН-ОРБИТАЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ	
Слизнев В.В., Пименов О.А.	93
МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И АРОМАТИЧНОСТЬ ТИАДИАЗОЛ-АННЕЛИРОВАННОГО ГЕМИГЕКСАФИРАЗИНА И ГЕТЕРОАЗАПОРФИРИНОИДА	
Веретенников В.В., Мерлян А.П., Отлётов А.А., Жабанов Ю.А.	94
ПОЛУКЛАССИЧЕСКАЯ ДИНАМИКА МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМ: ПРИМЕНЕНИЕ ГАУССОВЫХ ВОЛНОВЫХ ПАКЕТОВ	
Парамонов Н.А., Новаковская Ю.В.	95
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ДВУХАТОМНЫХ СОЕДИНЕНИЯ АРГОНА	
Мальцев М.А., Морозов И.В., Осина Е.Л.	96
КОНФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛЫ 4-МЕТИЛПИРИДИН-N-ОКСИДА с BF_3 ($\text{BF}_3\text{-PyO-CH}_3$)	
Воеводина Е.А., Белова Н.В., Слизнев В.В.	97
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ BaO-CeO_2 И $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ ПО ДАННЫМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ	
С.И. Лопатин, С.М. Шугуров	98