

## ПОДСЕКЦИЯ «ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ 2»

## Неэмпирическое моделирование колебательных спектров изомеров муравьиной и пероксомуравьиной кислот с учетом изотопозамещения H→D.

Андрейченко Н.Н.

Студент

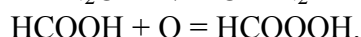
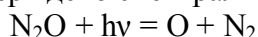
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [hropik.omega@gmail.com](mailto:hropik.omega@gmail.com)

Метод изотопозамещения, в частности, дейтерирование – мощный инструмент исследования малоизученных химических реакций с помощью сравнительного анализа колебательных спектров. В сочетании с использованием техники матричной изоляции удается выделить особенности тонкой структуры спектров и таким образом провести полное систематическое исследование процессов, происходящих в ряде химических систем.

Известно, что реакция муравьиной кислоты и N<sub>2</sub>O (в аргоновой матрице, при 8 К) при облучении ультрафиолетовым светом (λ = 193 нм) происходит с образованием пероксомуравьиной кислоты, что подтверждено спектрально:



В данных условиях из двух изомеров муравьиной кислоты (*цис*- и *транс*-) реагирует только *транс*-изомер с образованием соответствующего *транс*-пероксопроизводного. Тем не менее, на экспериментальном спектре продуктов реакции при 25 К присутствуют две полосы: ~1735 см<sup>-1</sup> и ~1793 см<sup>-1</sup>, относящиеся к области валентного колебания -C=O группы. Аналогичная реакция, проведенная с селективно дейтерированной муравьиной кислотой (HCOOD), дает продукты с видоизмененным спектром. Полоса 1735 см<sup>-1</sup> смещается в коротковолновую область примерно на 2 см<sup>-1</sup>, тогда как для полосы 1793 см<sup>-1</sup> смещение не наблюдается. Эти спектры не удается объяснить лишь присутствием *транс*-формы пероксомуравьиной кислоты.

В рамках теории возмущений Меллера-Плессета второго порядка в базисе aug-cc-pVTZ были рассчитаны колебательные спектры двух изомеров муравьиной и пероксомуравьиной кислот и их дейтероаналогов, а также их относительные энергии. Полученные данные хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными значениями по структурной информации и колебательным спектрам. Относительные энергии изомеров муравьиной кислоты воспроизведены с точностью ~ 41.4 см<sup>-1</sup>. Кроме того, был оценен ангармонизм локализованных колебаний ν<sub>ОН</sub>, ν<sub>СН</sub> и ν<sub>С=О</sub> по соответствующим двухатомным молекулам.

В расчетах было получено, что характеристическая частота колебания -C=O группы *транс*-изомера пероксомуравьиной кислоты не смещается при селективном дейтерировании -ОН группы, а для *цис*-изомера происходит сдвиг на 4 см<sup>-1</sup>. Таким образом, появление полосы 1793 см<sup>-1</sup> можно объяснить валентным колебанием -C=O группы неплоского *цис*-изомера пероксомуравьиной кислоты.

# Конформационные свойства *орто*-нитробензолсульфонилфторида (2-НБСФ)<sup>1</sup>

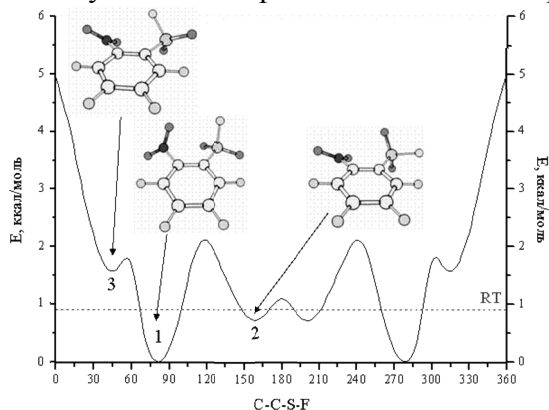
Бардина Анна Владимировна<sup>2</sup>

аспирант

Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

E-mail: [bardina-av@mail.ru](mailto:bardina-av@mail.ru)

В электронографических (ЭГ) исследованиях<sup>3</sup> насыщенного пара 2-НБСФ установлено, что пар содержит два конформера в соотношении 74/26. В то же время квантово-химические расчеты уровня B3LYP/6-311+G\*\* и MP2/6-31G\*\* предсказывают существование у данной молекулы трех конформеров в соотношении 69/22/9. Для определения конформационных свойств этой молекулы, а так же для выяснения причин, почему в ЭГ эксперименте не был обнаружен третий конформер, нами был проведен анализ



поверхности потенциальной энергии (ППЭ) 2-НБСФ. Для построения ППЭ было выполнено сканирование (с шагом 20°) вдоль нежестких координат, отвечающих за вращение заместителей. Более точно изменение энергии вдоль линий наиболее предпочтительного пути перехода из одного конформера в другой представлено в виде графика  $E=f(\text{SO}_2\text{F})$ . Для этого было выполнено сканирование энергии по углу C-C-S-F с шагом 10° при оптимизации положения второго заместителя и варьировании всех остальных геометрических параметров. На

основании этого графика определены барьеры перехода из одного конформера в другой. Наиболее устойчивым является I-й конформер, а наименее устойчивым – III-ий. Наименьшая частота колебаний во всех трех конформерах соответствует взаимосвязанным торсионным колебаниям двух групп  $-\text{NO}_2$  и  $-\text{SO}_2\text{F}$ , которые определяют путь перехода между конформерами. Барьеры переходов из I-го конформера во II-й или III-й более чем в два раза превышают тепловую энергию RT, соответствующую температуре ЭГ эксперимента. Т.е. лишь часть молекул (не более 30%) может совершать надбарьерные переходы. Потенциальная кривая для III-го конформера включает всего 4 уровня торсионного колебания  $\nu_1$ , лежащих ниже барьера  $V_{3-1}$ . При превышении барьера  $V_{3-1}$  состояние молекулы уже нельзя рассматривать, как возбужденное колебательное состояние III-го конформера, скорее можно говорить о колебательном состоянии I-го конформера, обладающем высокой ангармоничностью. Если при расчете суммы по состояниям для колебания  $\nu_1$  третьего конформера учитывать только те уровни энергии, которые лежат ниже барьера перехода от конформера III к конформеру I, то это приведет к  $\Delta G_{3-1} = 2.12$  ккал/моль вместо 1.42 ккал/моль. Такой подход на наш взгляд дает нижний предел концентрации III-го конформера, который составит 4.2%, при этом концентрации I-го и II-го конформера составят 73.0 и 22.8 мол.%, соответственно. При подобной оценке концентраций конформеров в равновесной смеси при 383K не принималась в расчет ангармоничность колебаний. Данный состав весьма близок к конформационному составу, определяемому на основании электронографических данных.

<sup>1</sup>Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 09-03-00796).

<sup>2</sup>Автор выражает признательность проф. Гиричевой Н.И., проф. Гиричеву Г.В. и доц., Петрову В.М. за помощь в работе.

<sup>3</sup>Бардина А.В. Электронографическое и квантовохимическое исследование строения молекулы *орто*-нитробензолсульфонилфторида. Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "ЛОМОНОСОВ" – ХИМИЯ, Химический факультет МГУ, Москва, 2007.

# Строение и динамика молекул дикарбонильных соединений в основном и низших возбужденных электронных состояниях<sup>4</sup>

Бокарев С.И., Годунов И.А.

аспирант

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, г. Москва, Россия

E-mail: bokarev@phys.chem.msu.ru

Различными квантово-химическими методами (MP2, CCSD(T), CASSCF, CASPT2 в базисах 6-311G(d,p), cc-pVTZ и др.) было исследовано строение, конформационная и колебательная динамика ряда молекул дикарбонильных соединений COX-COY: глиоксаля (X,Y=H), оксалил фторида (X,Y=F), оксалил хлорида (X,Y=Cl), оксалил бромид (X,Y=Br), оксалил фторид хлорида (X=F,Y=Cl) и метилглиоксаля (X=CH<sub>3</sub>,Y=H) в основном и четырех низших возбужденных синглетных и триплетных электронных состояниях (n,π\*) типа.

Согласно результатам расчетов, в основном электронном состоянии устойчивыми конформациями являются *транс*- (для всех молекул) и *цис*- (для глиоксаля, оксалил фторида и метилглиоксаля) или *гош*- (для оксалил хлорида, оксалил бромид и оксалил фторид хлорида). Эти результаты дополняют экспериментальные данные о строении второго (первый - *транс*-) конформера для метилглиоксаля и оксалил фторид хлорида, а также подтверждают существование *гош*-конформера оксалил хлорида. В возбужденных электронных состояниях все молекулы существуют в виде *транс*- и *цис*-конформеров.

Расчеты колебательных частот в основном и возбужденных электронных состояниях, а также вращательных контуров вибронных полос молекул оксалил фторида, оксалил хлорида, оксалил бромид и оксалил фторид хлорида подтверждают сделанное нами переотнесение полос вибронных спектров поглощения. В результате впервые были найдены частоты торсионных переходов этих молекул в <sup>1,3</sup>(n,π\*) возбужденных электронных состояниях.

Были построены сечения поверхности потенциальной энергии (ППЭ) по координате внутреннего вращения. Обнаружено, что ППЭ низших возбужденных электронных состояний пересекаются, и их порядок для разных конформеров в ряду молекул различается. В частности, порядок и симметрия электронных состояний в области *цис*-конформеров молекул оксалил фторида, оксалил хлорида и метилглиоксаля отличается от глиоксаля. Эти данные позволяют объяснить отсутствие ожидаемых переходов менее устойчивых конформеров в экспериментальных вибронных спектрах поглощения этих молекул.

На основе анализа форм одномерных и двумерных сечений ППЭ исследуемых молекул впервые была обнаружена сильная взаимосвязь внутреннего вращения с симметричным колебанием, отвечающим пирамидализации карбонильных фрагментов.

## Литература

1. I.A. Godunov, N.N. Yakovlev, S.I. Bokarev, A.V. Abramnikov, D.V. Maslov Vibronic Spectra, Ab Initio Calculations, and Structures of Conformationally Non-rigid Molecules of Oxalyl Halides in the Ground and Lowest Excited Electronic States. Part I. Reanalysis of the 3680 Å and 4100 Å Absorption Systems of Oxalyl Chloride // Journal of Molecular Spectroscopy, in press, JMS-08-248.

---

<sup>4</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 07-03-00090).

## Строение и динамика монометилпроизводных акролеина в основном и низших возбужденных состояниях<sup>5</sup>

Бокарева О.С., Батаев В.А., Годунов И.А.

аспирант

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия

E-mail: obokareva@gmail.com

Неэмпирическими квантово-химическими методами (MP2, DFT, CASSCF, CASPT2, QCISD, CCSD(T) в базисных наборах АО - 6-311G(*d,p*), cc-pVTZ и др.) были исследованы особенности поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) четырех монометилпроизводных акролеина: метилвинилкетона ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$ ), метакролеина ( $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CHO}$ ), *цис*- и *транс*-кртоновых альдегидов ( $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$ ) в основном и низших возбужденных синглетных и триплетных <sup>1,3</sup>(*nπ\**) и <sup>1,3</sup>(*ππ\**) электронных состояниях.

Для всех исследуемых молекул были получены геометрические параметры, относительные энергии и колебательные частоты устойчивых конформаций и седловых точек на ППЭ по координатам асимметричного внутреннего вращения (относительно одинарной C–C связи) и симметричного внутреннего вращения (метильного волчка). Полученные данные находятся в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными данными для метилвинилкетона, метакролеина и *транс*-кртонового альдегида. Систематическое исследование всех исследуемых молекул в возбужденных состояниях и *цис*-кртонового альдегида в основном электронном состоянии было проведено впервые.

С целью выяснения особенностей ППЭ, в частности, в области конформационного *цис-транс* перехода, были построены соответствующие сечения по координатам, отвечающим движениям с большой амплитудой. Анализ формы полученных сечений, вид и область локализации колебательных волновых функций, а также сравнение энергий торсионных переходов, полученных в одномерном и двумерном приближениях, позволяют оценить степень взаимосвязи колебаний с большой амплитудой в зависимости от положения метильной группы в молекуле.

В основном электронном состоянии была изучена взаимосвязь двух внутренних вращений, причем для *цис*-кртонового альдегида была обнаружена сильная зависимость вида сечения ППЭ, в т.ч. и количества устойчивых конформаций от метода расчета. Проведенный анализ показывает, что в возбужденных электронных состояниях асимметричное внутреннее вращение, помимо поворота метильного волчка, сопровождается сильными (до 40°) пирамидальными искажениями карбонильного (в <sup>1,3</sup>(*nπ\**) состояниях), винильного (в <sup>3</sup>(*ππ\**)) и метиленового (в <sup>1,3</sup>(*ππ\**)) фрагментов, причем пути минимальной энергии, отвечающие *цис-транс* переходам, имеют точки бифуркаций. Такие взаимосвязи колебаний большой амплитуды были впервые найдены нами для акролеина в основном и возбужденных электронных состояниях.

### Литература

1. Bokareva, O.S., Bataev, V.A., Pupyshev, V.I., Godunov I.A. (2008) Structure and Dynamics of Acrolein in Lowest Excited <sup>1,3</sup>(*n,π\**) Electronic States: The Quantum-Chemical Study // International Journal of Quantum Chemistry, v. 108(14), p. 2719-2731.
2. Бокарева, О.С. Батаев, В.А., Годунов И.А. (2009) Квантово-химическое исследование строения и конформационной динамики молекулы акролеина в основном электронном состоянии // Журнал физической химии, т. 83(1), с. 94-105.
3. Bokareva, O.S., Bataev, V.A., Pupyshev, V.I., Godunov I.A. (2009) Structure and Dynamics of Acrolein in Lowest Excited <sup>1,3</sup>(*π,π\**) Electronic States: a Quantum-Chemical Study // Spectrochimica Acta Part A, in press, №SAA-D-08-01140.

<sup>5</sup> Тезисы доклады основаны на материалах исследований, проведенных в рамках гранта Российского Фонда Фундаментальных исследований (грант № грант 07-03-00090).

## Димеры NO<sub>2</sub> : пероксиды и бирадикалы<sup>6</sup>

Гаджиев Олег Боярович<sup>7</sup>

аспирант

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

г. Нижний Новгород, химический факультет, Россия

E-mail: euriscotmail@mail.ru

На синглетной ГППЭ квантовохимическими методами изучены пероксиды ONOONO: конформационные изомеры *cis-cis*-, *cis-trans*-, *trans-trans*-ONOONO и шестичленный интермедиат NO<sub>2</sub>·O<sub>2</sub>N коуповского типа. Обнаружены пути взаимных перегруппировок и изомеризаций, включающие различные изомеры N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (*cis*-ONONO<sub>2</sub>, *trans*-ONONO<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>NNO<sub>2</sub>). Вычислены активационные параметры всех элементарных стадий (рис. 1). Показана возможность безактивационного синтеза ONOONO в газовой фазе в системе NO+O<sub>2</sub>. Выбор квантовохимического метода произведён на основе сопоставления экспериментальной и расчетной энтальпий реакции димеризации NO<sub>2</sub>.

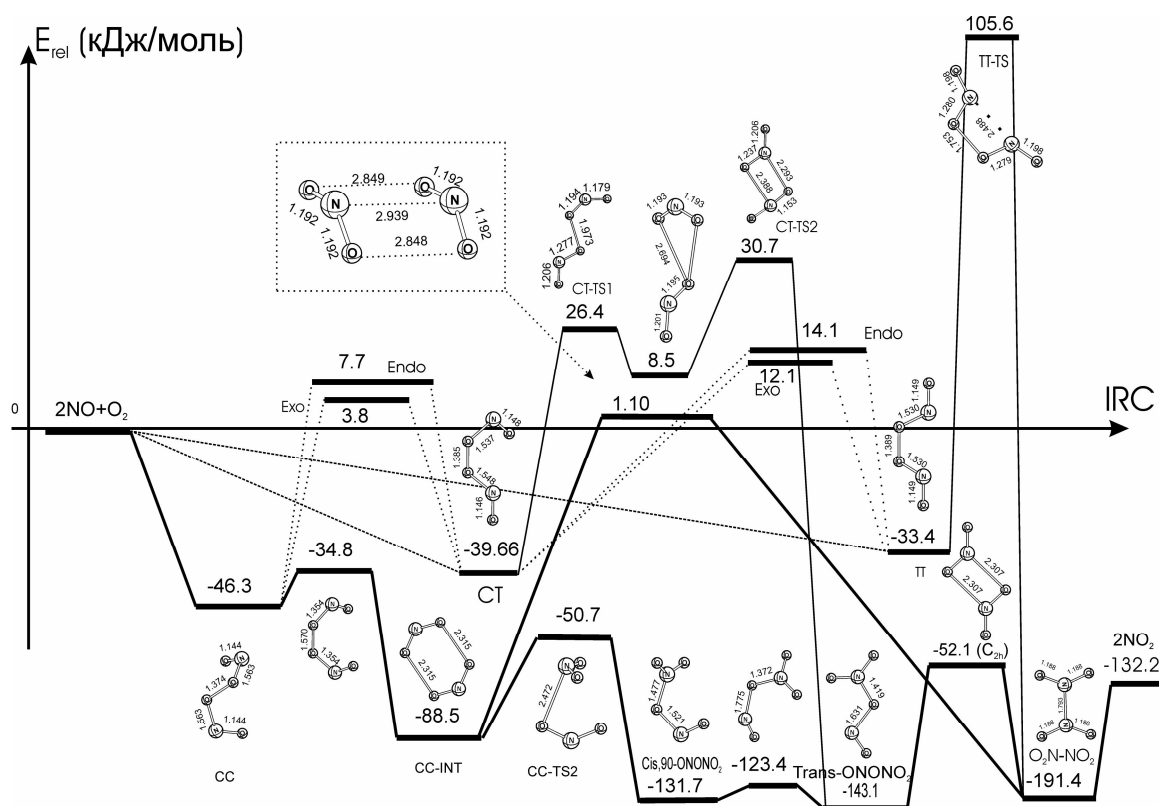


Рис. 1. Профиль синглетной ГППЭ термической реакции  $2\text{NO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ , построенный на уровне B3LYP/aug-*pc*3.

На ПМЭР реакции изомеризации  $\text{NO}_2 \cdot \text{O}_2\text{N} \rightarrow \text{cis-ONONO}_2$  обнаружена точка бифуркации типа вилки (*valley-pitchfork VRI*, *vp-VRI*). Элементарная реакция  $\text{NO}_2 \cdot \text{O}_2\text{N} \rightarrow \text{cis-ONONO}_2$  может быть отнесена к двухстадийным реакциям без интермедиата.

<sup>6</sup> Тезисы доклады основаны на материалах исследований, проведенных в рамках гранта Российского Гуманитарного Научного Фонда (грант № 07-03-00390).

<sup>7</sup> Автор выражает признательность профессору, д.х.н. Игнатову С.К. за помощь в работе.

## Молекулярное распознавание паров органических соединений с помощью наноразмерных слоев фосфорорганических дендримеров<sup>8</sup>

Герасимов А.В.<sup>9</sup>

Инженер научной лаборатории физико-химического анализа  
Химический институт имени А.М. Бутлерова, Казань, Россия

E-mail: Alexander.Gerasimov@ksu.ru

В настоящей работе впервые получены данные о соотношении структура–свойство для рецепторных свойств нанослоев дендримеров разных поколений в QCM-сенсорах с широким кругом гостей с различной структурой молекул. Полученные соотношения позволяют выявить особенности межмолекулярных взаимодействий в дендримерах и их отличие от того, что наблюдается при использовании в сенсорах обычных резиноподобных полимеров, а также создать общий подход для предсказания поведения дендримеров в сенсорных устройствах.

В настоящей работе были изучены рецепторные свойства фосфорорганического дендримера, с ядром  $>P(S)-$ , повторяющимися фрагментами  $n-(O-C_6H_4-CH=N-N(CH_3)-)$  и концевыми группами  $n-(O-C_6H_4-CHO)$ , первого ( $G_1$ ), второго ( $G_2$ ) третьего ( $G_3$ ) и, частично, девятого ( $G_9$ ) поколений, по отношению к парам 30 различных летучих соединений. Определены селективность и сорбционная емкость наноразмерных пленок изученных дендримеров.

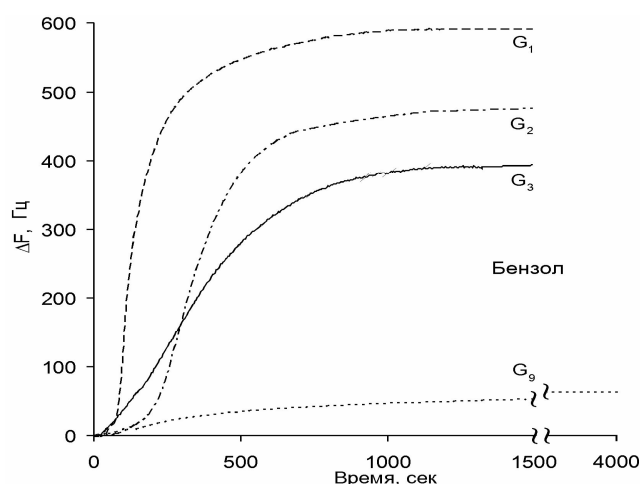


Рис. 1. Отклик QCM сенсора с покрытиями из  $G_1$ ,  $G_2$ ,  $G_3$  и  $G_9$  на пары бензола, при 298К.

Типичный отклик QCM сенсора с покрытиями из дендримеров  $G_1$ ,  $G_2$ ,  $G_3$  и  $G_9$  на пары бензола с относительным давлением пара  $P/P_0 = 0.80$  при 298К представлен на рис. 1.

Возможность регенерации рабочего покрытия была подтверждена с помощью ИК-микроспектроскопии.

Выявлены соотношения типа «структура-свойство», позволяющие предсказывать сенсорные отклики, в пределах одного гомологического ряда.

В ходе проведенных исследований было показано, что различия в селективности сорбции для дендримеров  $G_1$ ,  $G_2$ , и  $G_3$  достаточно для создания массива сенсоров с эффективным молекулярным распознаванием. Показано, что трех сенсоров достаточно для идентификации 20 веществ из 30 изученных.

Полученные в настоящей работе результаты могут быть использованы при разработке искусственных систем распознавания запахов типа «электронный нос».

<sup>8</sup> Тезисы доклады основаны на материалах исследований, проведенных в рамках гранта Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 08-03-01107) и программы BRNE (REC-007).

<sup>9</sup> Автор выражает признательность профессору, д.х.н. Горбачуку В.В. за помощь в подготовке тезисов.

## Расчет плотности фононных состояний в смитсоните

Гоголь Д.Б.<sup>1</sup>, Зеликова И.Г.<sup>2</sup>, Смоленков М.Ю.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Научный сотрудник, кандидат химических наук

Институт проблем комплексного освоения недр, Караганда, Казахстан

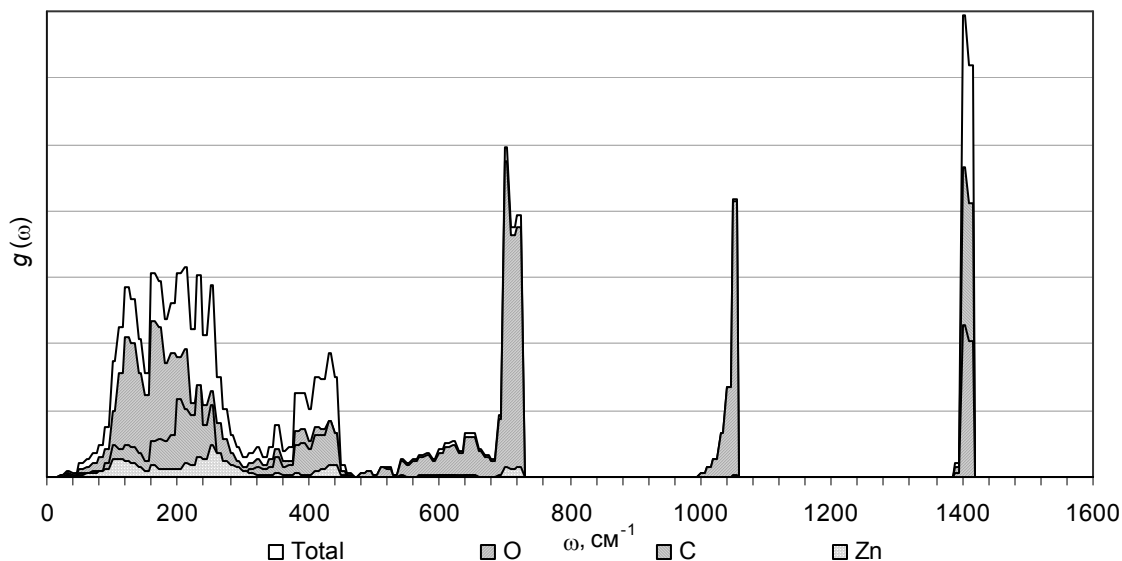
<sup>2</sup>Магистрант

<sup>3</sup>Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова,

Химический факультет, Караганда, Казахстан

E-mail: mirabis@ipkon.kz

Природный карбонат цинка смитсонит  $ZnCO_3$  кристаллизуется в структурном типе кальцита с ромбоэдрической ячейкой пространственной группы  $R\bar{3}c$ . Его структура характеризуется наличием довольно правильных координационных октаэдров цинка и плоских треугольников карбонат-иона. Имеющиеся в литературе термодинамические константы смитсонита, найденные из измерений теплоемкости, отличаются между собой [1]. Для точного расчета теплоемкости требуется знание распределения состояний фононов по частотам колебаний. Вычисление плотности фононных состояний минерала проводилось с помощью программы расчета динамики кристаллической решетки LADY на основе известных структурных данных [2]. Колебательные состояния смитсонита согласовывались с экспериментальными спектрами [3] квантово-химическим расчетом силовых констант и их дальнейшей вариацией по модели валентно-силового поля. Полученное в результате расчетов распределение фононных состояний в смитсоните с соответствующими атомными вкладами представлено на рисунке.



Как видно из рисунка, функция плотности фононных состояний смитсонита имеет сложную форму и не является непрерывной для мод карбонат-иона. Поэтому несмотря на то, что основной вклад вносят моды скелетных колебаний, вычисление теплоемкости минерала по теории Дебая может не вполне точно отображать данные эксперимента.

### Литература

1. Robie R., Hemingway B. (1995) Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar ( $10^5$  pascals) pressure. Washington: U. S. Gov. Printing Office.
2. Effenberg H., Mereiter K., Zemann J. (1981) Crystal structure refinements of magnesite, calcite, rhodochrosite, siderite, smithsonite, and dolomite // Z. Kristallogr., v.156, №1/2, p.233-243.
3. Frost R.L., Hales M.C., Wain D.L. (2008) Raman spectroscopy of smithsonite // Journal of Raman Spectroscopy, v.39, №1, p.108-114.

## Преобразование и концентрирование энергии ультразвукового поля на наночастицах в гелевых системах<sup>10</sup>

**Гопин А.В., Мазина С.Е., Николаев А.Л.**

*Младший научный сотрудник*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: alexgopin@gmail.com*

В работе рассмотрены результаты экспериментального изучения эффекта твердофазной соносенсибилизации. Суть этого явления состоит в том, что при наложении акустического поля на синтетические и биологические полимерные среды интенсивность тепловых и кавитационных эффектов существенно повышается, если среда содержит нанокристаллы определенных веществ – соносенсибилизаторов. Данное явление может быть использовано в медицине.

Целью работы являлось выявление влияния полимерной матрицы и условий синтеза на локализацию и морфологию твердофазных модификаторов и оценка тепловых и кавитационных эффектов акустического поля в модифицированных гидрогелевых системах – моделях биологических структур. В качестве моделей нами были выбраны гели на основе полиакриламида, полидиэтилакриламида и агарозы. Модификаторами являлись гидроксид железа, сульфат бария, кальциевая соль терефталата (октанатриевая соль окта-4,5-карбокситаллоцианина кобальта). Модифицирование полимерных образцов проводили методами встречной диффузии реагентов и внесением твердых модификаторов в процессе синтеза гелей.

Методом сканирующей электронной микроскопии было обнаружено наличие двух типов распределения модификатора по полимерной матрице: равномерное распределение по нитям матрицы-носителя и локализация на отдельных элементах матрицы. Показано, что возникающие тепловые и кавитационные эффекты существенно зависят от характера взаимодействия модификатора с полимерной матрицей [1, 2]. Причем величины этих эффектов, по нашему мнению, достаточны для разрушения биологических структур.

Данное предположение было проверено в экспериментах бактериальных (*Staphylococcus aureus*) и клеточных (эритролейкоз человека K562) культурах. Так сочетанное действие ультразвука и наночастиц различной природы на бактерии и клетки показало сверхаддитивное снижение их жизнеспособности.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что наночастицы являются своеобразными концентраторами акустической энергии и могут быть использованы в ультразвуковой терапии онкологических заболеваний.

### Литература

1. А.Л. Николаев, А.В. Гопин, Д.С. Чичерин, В.Е. Божевольнов, И.В. Мелихов // Вестник Московского Университета, сер. Химия, 2008, №. 3, с. 203–208.
2. Николаев А.Л., Гопин А.В., Божевольнов В.Е., Андропова Н.В., Филоненко Д.В., Трещалина Е.М. // Сборник трудов. XVIII сессия Российского акустического общества, 11-15 сентября 2006 г. Т. 3. Таганрог. С. 105.

---

<sup>10</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 08-03-00794, 08-03-90030)



# Динамика сорбции воды на отдельном зерне адсорбента при скачкообразном изменении парциального давления пара<sup>11</sup>

Громов Антон Павлович<sup>12</sup>

аспирант

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [gromov-anton@yandex.ru](mailto:gromov-anton@yandex.ru)

В работе методом математического моделирования исследована динамика адсорбции воды на композитном адсорбенте «хлорид кальция, импрегнированный в поры силикагельной матрицы». Экспериментальные данные, полученные на специально созданной установке, представлены в работе [1]. Методом низкотемпературной адсорбции азота была изучена структура адсорбента и определены внутренняя поверхность, пористость и дифференциальная функция распределения пор по радиусам.

Совместный тепло- массоперенос в отдельном зерне адсорбента в предположении существования локального адсорбционного равновесия, а также локального равенства температур твердой и газовой фаз, описывается системой дифференциальных уравнений энергетического и материального баланса. Из экспериментальных данных работы [1] следует, что адсорбция за первую секунду составляет 6% от предельного влагосодержания. Поэтому для точного анализа явления на временах меньших 1 сек была рассмотрена газодинамическая задача о выравнивании давления в экспериментальной установке на малых временах. Особенностью задачи является то, что при изменении давления паров воды в газовой фазе от 0.02 мбар до 60 мбар при 50° С величина адсорбции меняется от  $N=0.065$  до  $N=4.3$  моль  $H_2O$ /моль  $CaCl_2$ . В этом диапазоне особенно сильно проявляется нелинейный характер зависимости адсорбции от потенциала Поляни на температурно-инвариантной кривой сорбции воды на композитном сорбенте [2]. На основе рассчитанных концентрационных и температурных профилей по радиусу зерна в зависимости от времени построена фазовая диаграмма в координатах среднее влагосодержание – средняя температура, из которой следует, что разогрев зерна достигает 45°С.

Были определены макрокинетические параметры – коэффициент диффузии пара внутри зерна ( $D$ ) и коэффициент теплообмена между зерном адсорбента и окружающей газовой фазой ( $\alpha$ ), обеспечивающее наилучшее совпадение экспериментальных и теоретических кривых сорбции ( $D = 6.0 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $\alpha = 70 \text{ Вт}/\text{м}^2 \cdot \text{К}$ ). Значение коэффициента диффузии указывает на кнудсеновский характер режима массообмена внутри зерна. Это согласуется с результатами изучения структуры адсорбента методом низкотемпературной адсорбции азота (характерный размер пор приблизительно равен 15 нм).

## Литература

1. B. Dawoud, Yu.I. Aristov. Experimental study on the kinetics of water vapor sorption on selective water sorbents, silica gel and alumina under typical operating conditions of sorption heat pumps. Int. J. Heat and Mass Transfer (2003), V.46, P. 273-281.
2. M.M. Tokarev, B.N. Okunev, M.S. Safonov, L.I. Heifets, Yu.I. Aristov, Approximation Equations for Describing the Sorption Equilibrium between Water Vapor and a  $CaCl_2$ -in-Silica Gel Composite Sorbent, Rus. J. Physical Chemistry 79 (9) (2005) 1490-1494.

<sup>11</sup> Тезисы доклады основаны на материалах исследований, проведенных в рамках гранта РФФИ (грант № 05-03-34762

<sup>12</sup> Автор выражает признательность доценту, к.т.н. Окуневу Б.Н. за помощь в подготовке тезисов.

**Люминесцентные свойства солей аниона 3-циано-4-дициано-5-оксо-4,5-дигидро-1H-пиррол-2-олата с однозарядными катионами (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup> и NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)**

**Гурский С.И., Баранов А.Н., Тафеенко В.А.**

*Студ. 5 к., в.н.с., к.х.н., с.н.с., к.х.н.*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: staswise@mail.ru*

При создании материалов с функциональными свойствами молекулярный дизайн органических молекул включает среди прочих вопрос о взаимосвязи требуемых физических макросвойств материала и свойств отдельных молекул.

В данной работе мы исследовали изменение люминесцентных свойств указанных выше солей в кристаллическом состоянии и растворах (2-пропанол, вода, ацетон, диметилсульфоксид).

В ходе исследований было обнаружено, что:

1) В растворах положение максимума люминесценции солей не зависит от типа катиона. В то же время четко просматривается зависимость максимума люминесценции от диэлектрической проницаемости растворителя;

2) Для кристаллических фаз наблюдается обратная зависимость величины батохромного сдвига максимума люминесценции от расстояния между соседними анионами в стопке. Это является характерной особенностью всех исследованных кристаллов.

Данные выводы были сделаны на основе дифракционных порошковых и монокристалльных данных о структурах солей, а также квантово-химических расчетов.

**Литература**

1. Tafeenko V.A., Panin G.N., Baranov A.N., Bardasov I.N., Aslanov L.A. (2007) Luminescent properties of three structures built from 3-cyano-4-dicyanomethylene-5-oxo-4,5-dihydro-1H-pyrrol-2-olate and cadmium // Acta Cryst., C63, m541-m547.
2. Tafeenko V.A., Gurskiy S.I., Baranov A.N., Kaisarova T.V., Aslanov L.A. (2009) Luminescence properties of three structures built from 3-cyano-4-dicyanomethylene-5-oxo-4,5-dihydro-1H-pyrrol-2-olate and alkaline metals (Na, K and Rb) // Acta Cryst., C65, m52-m55.

## Состояние коллагена в тканях глаза в норме и патологии<sup>13</sup>

Данилов Н.А.<sup>1</sup>, Арутюнян Л.Л.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Аспирант химического факультета

<sup>2</sup>Аспирант отделения глаукомы

<sup>1</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup>МНИИГБ им. Гельмгольца, Москва, Россия

E-mail: danilovchem@mail.ru

Коллаген является основным белком соединительных тканей млекопитающих, и в частности, глаза человека. Его состояние отвечает за состояние и функциональность ткани в целом. Температура денатурации коллагена (Тд) зависит от его укладки в фибриллы и взаимодействия с другими составляющими экстрацеллюлярного матрикса.

Цель работы – найти корреляцию между термическим поведением коллагена в тканях глаза, его биохимическим составом и структурой. Это позволит выявить молекулярные основы протекания заболеваний, таких, как глаукома и прогрессирующая близорукость.

Образцы склеры от больных с глаукомой (стадии I-III) и образцы теноновых капсул (ТК) от пациентов с эметропией («контроль») и миопией были исследованы методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и просвечивающей электронной микроскопией. Для определения биохимического состава проводили аминокислотный анализ, позволяющий определить содержание и типовой состав коллагена, а также оценивали содержание гликозаминогликанов (ГАГ) на основе спектрофотометрической реакции с диметилметиленовым синим.

Биохимический анализ ТК показал, что коллаген I является основным белковым компонентом и составляет  $56.8 \pm 6.4\%$  /  $53.2 \pm 5.7\%$  от сухого веса в контрольных /миопических образцах. Различия в аминокислотном составе образцов различных типов оказались незначимы. Отмечено двукратное увеличение содержания ГАГ, резкое изменение вида термограмм (общее снижение Тд, появление низкотемпературной фракции) в миопических образцах. На электронных микрофотографиях выявлено разупорядочивание коллагеновой сети, уменьшение диаметра фибрилл и их количества на единицу площади, а также появление большого количества гранулированных протеогликанов, не связанных с коллагеновыми структурами. Полученные результаты указывают на дезорганизацию матрикса ТК при миопии. Изменение состояния ТК, по-видимому, отражает изменение состояния склеры вследствие одинаковых процессов метаболизма в этих тканях. Это даёт возможность прижизненной диагностики ткани глаза человека.

В глаукомных образцах выявлено значительное увеличение общего содержания белка и коллагена в частности по сравнению с нормальной склерой. Термический анализ обнаружил заметное повышение Тд. Эти параметры увеличиваются с ростом тяжести заболевания. Вероятной причиной накопления белка и поперечных сшивок является инактивирование тканевых коллагеназ.

Мы считаем, что вследствие надежности использования параметра Тд для оценки состояния коллагена в тканях глаза метод ДСК может быть для оценки патологических изменений в тканях.

### Литература

1. Farndale, R.W. (1986) Improved quantitation and discrimination of sulphated glycosaminoglycans by use of dimethylmethylene blue // *Biochim. Biophys. Acta*, V. 883, p. 173-177
2. Keeley, F.W. (1984) Characterization of collagen from normal human sclera // *Exp. Eye Res*, V. 39, p. 533-542
3. Maatta, M. (2005) Matrix Metalloproteinases in Aqueous humor of patients with primary-open glaucoma // *J. Glaucoma*, V. 14, p. 64-69

<sup>13</sup> Тезисы доклады основаны на материалах исследований, проведенных в рамках гранта Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 07-02-02-00749-а)

## **Изучение явления самоассоциации водородсвязанных жидкостей в различных растворителях методами ЯМР - и ИК-спектроскопии.**

*Демидов Р.М., Варфоломеев М.А.<sup>14</sup>*

*студент, к.х.н.*

*Химический Институт им. А.М.Бутлерова, Казанский государственный университет,  
г.Казань,Россия*

*Demid42@yandex.ru*

Исследование водородных связей становится все более актуальной тематикой. В первую очередь это связано с тем, что они проявляются в различных химических и биологических системах. Водородные связи являются механизмом молекулярного распознавания. Особый интерес с точки зрения их проявления занимают самоассоциированные системы. Наиболее простыми из них являются вода, спирты, амиды. С другой стороны к таким системам также относятся белки и нуклеиновые кислоты, которые за счет самоассоциации молекул образуют структуры различного пространственного строения. Явление ассоциации приводит к появлению целого ряда особенностей данных систем. Все это, безусловно, подтверждает актуальность изучения самоассоциированных жидкостей.

В работе были проведены ЯМР- и ИК-спектральные исследования самоассоциации спиртов и амидов в различных средах. В качестве спиртов были использованы метанол и этанол, в качестве амидов N-метилфороамид и N-метилацетамид. Методом ЯМР-спектроскопии были проведены температурные и концентрационные измерения химического сдвига О-Н групп метанола и этанола в тетрахлорметане. Наблюдалось смещение химического сдвига протона О-Н групп спиртов в область слабых полей при увеличении концентрации спирта. При содержании спирта в тетрахлорметане 0.25 мольных долей и более величина химического сдвига становилась практически постоянной, что говорит о схожести структур ассоциативных комплексов в тетрахлорметане и чистом спирте. Полученные данные были проанализированы с точки зрения различных моделей ассоциации. В работе проведен расчет констант равновесия и энтальпий самоассоциации исследуемых спиртов. Полученные зависимости констант равновесия от температуры показали, что структура ассоциатов метанола и этанола различаются. Рассчитанные значения хорошо согласуются с литературными данными.

Методом ИК-спектроскопии было показано, что ассоциация метанола, этанола и амида в тетрахлорметане идет ступенчато с переходом от мономеров к димерам, а далее к ассоциатам более высокого порядка. Структура ассоциативных комплексов при высоких концентрациях исследуемых молекул практически совпадала со структурой чистого ассоциированного растворителя, причем в растворе преобладает определенная форма ассоциатов. Показано, что водородные связи в ассоциатах упрочнены за счет проявления кооперативного эффекта по сравнению с димерами. Самоассоциация спиртов и амидов в бензоле и хлороформе идет значительно хуже, чем в тетрахлорметане. В диапазоне концентраций до 0.01 мольной доли наблюдалось появление только димеров, в то время, как в тетрахлорметане преимущественно присутствовали более сложные кластеры. В ацетонитриле ассоциация исследуемых молекул при указанных выше концентрациях не происходит. Обнаружено, что сольватационные эффекты оказывают более существенное влияние на положение N-H групп нежели, чем C=O групп амида. Влияние ван-дер-ваальсовых взаимодействий на частоты поглощения исследуемых групп сравнимо по величине с образованием водородной связи.

---

<sup>14</sup> Тезисы доклады основаны на материалах исследований, проведенных в рамках грантов Президента РФ № МК-1462.2008.3 и BRHE № Y5-C-07-12

# Неадиабатическое описание спин-орбитального комплекса $D^1\Pi\sim d^3\Pi$ молекулы NaK вплоть до энергии диссоциации

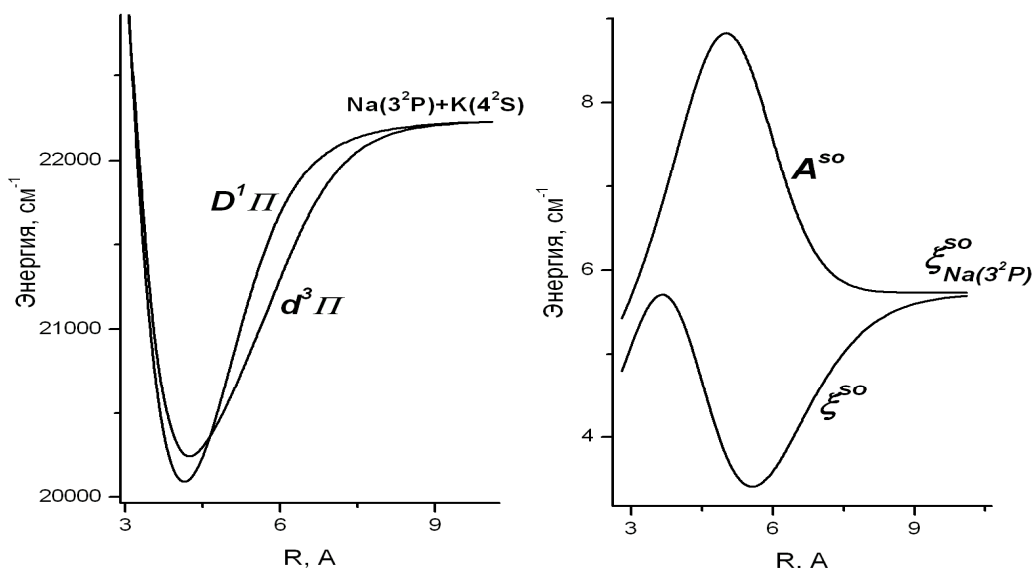
Дроздова А.Н.

аспирант

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия

E-mail: asya@laser.chem.msu.ru

Появление экспериментальной информации об энергетических свойствах спин-орбитального комплекса  $D^1\Pi\sim d^3\Pi$  молекулы NaK вплоть до энергии диссоциации предоставило возможность определить прецизионные наборы адиабатических кривых потенциальной энергии, а также функций спин-орбитального взаимодействия  $\zeta^{so}(R)$  и спин-орбитального расщепления триплетного состояния  $A^{so}(R)$  в максимально широком интервале межъядерных расстояний в рамках предложенной неадиабатической модели описания  $D^1\Pi$  и  $d^3\Pi$  состояний методом связанных колебательных каналов.



В качестве исходной экспериментальной информации были использованы около 1000 значений ровибронных термов  $D^1\Pi\sim d^3\Pi$  комплекса  $\text{Na}^{39}\text{K}$  в широком диапазоне колебательных и вращательных квантовых чисел:  $0\leq v\leq 42$ ,  $7\leq J\leq 45$ , измеренных с абсолютной точностью  $\sim 0.02\pm 0.05\text{ см}^{-1}$  методами лазерной индуцированной флуоресценции и поляризационной спектроскопии поглощения.

В рамках нелинейного метода наименьших квадратов были определены оптимальные параметры потенциальных кривых и функций спин-орбитального взаимодействия  $D^1\Pi$  и  $d^3\Pi$  состояний, заданных в аналитической форме, с корректным асимптотическим поведением при больших межъядерных расстояниях. Полученные параметры позволяют воспроизвести экспериментальные термы изотопомеров  $\text{Na}^{39}\text{K}$  и  $\text{Na}^{41}\text{K}$  со среднеквадратичным отклонением  $0.033\text{ см}^{-1}$  и  $0.029\text{ см}^{-1}$  соответственно.

Высокая точность описания экспериментальных термов вплоть до энергии диссоциации и наблюдающаяся при этом массинвариантность найденных параметров свидетельствуют об адекватности выбранной модели.

## Литература

1. A. Adohi-Krou, W. Jastrzebski, P. Kowalczyk, A.V. Stolyarov, A.J. Ross, J. Mol. Spectrosc. 250 (2008) 27–32.
2. A. Krou-Adohi, S. Giraud-Cotton, J. Mol. Spectrosc. 190 (1998) 171–188.

## Мономолекулярные слои и ЛБ-пленки белков <sup>15</sup>

*Еленский А.А.*

*Младший научный сотрудник*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: aelenskiy@gmail.com*

Получение и исследование монослоев белков является первой стадией получения ЛБ пленок для создания супрамолекулярных (наноразмерных функциональных молекулярных блоков) структур. Такие структуры потенциально сулят множество практических применений: в качестве ультратонких изоляторов или проводников, материалов для нелинейной оптики, электронных устройств, электролюминесцентных слоев, получения биосовместимых покрытий, материалов с заданными микромеханическими свойствами, регуляторов смазочного действия, хемо- и биосенсоров, а также биокатализаторов.

Работа состоит из двух частей: 1. исследование монослоев и 2. конструирование и исследование ЛБ пленок белков. В первой части работы определены принципы получения воспроизводимых изотерм двумерное давление – площадь монослоя ( $\pi$ - $A$ , где  $\pi$  – двумерное давление, равное разнице поверхностного натяжения воды и поверхностного натяжения с нанесенным монослоем,  $A$  – площадь на молекулу в монослое), проанализировано соответствие свойств нанесенных и адсорбционных слоев белков, рассчитаны модули сжимаемости монослоев с целью предсказания условий стабилизации дисперсных систем. Идеальные изотермы  $\pi$  ( $A$ ) для белков имеют конденсированный характер и экстраполяция линейного участка на нулевое  $\pi$  позволяет определить площадь на молекулу белка в предельно насыщенном монослое, совпадающая с проекцией площади глобулы белка, рассчитанной, исходя из радиуса сферы  $R$  (в нм), где  $R = 0.07 M^{3/2}$ ,  $M$  – молекулярная масса.

Вторая часть исследований посвящена оптимизации получения и исследованию ЛБ пленок белков. В работе использована ванна Ленгмюра (MDT-LB5) с точностью измерения двумерного давления  $\pm 0.05$  мН/м<sup>1</sup>. Измерение поверхностного натяжения производится методом пластинки Вильгельми. Дополнительно в работе использованы методы ИК спектроскопии, АФМ, определение ферментативной активности, пьезоэлектрическое микровзвешивание и смачивания. Используются глобулярные водорастворимые белки с М.м. от 15 до 70 кДа, а также фермент  $NAD^+$ -зависимая формиатдегидрогеназа.

Для получения ЛБ пленок монослой белка переносился на поверхность кремния и пьезокварцевых резонаторов при двумерном давлении 20- 22 мН/м. Получали ЛБ пленки, содержащие 5-10 монослоев, с высокой степенью переноса. Определены поверхностные энергии и морфологии поверхности ЛБ пленок.

На примере ФДГ показано увеличение термостабильности фермента в ЛБ пленках по сравнению с термостабильностью фермента в растворе, что представляет специальный интерес в связи с возможностью использования ЛБ-пленок мФДГ в качестве биосенсора и биокатализатора. Термостабильность ФДГ определяли в ЛБ пленках, содержащих от 4 до 9 монослоев, по ферментативной активности. Для этого ЛБ пленки выдерживали в течение различного времени (до 4 часов) при температуре 800С. Показано, что в реакции «работает» внешний монослой фермента, обращенный в раствор субстрата. В ЛБ пленках активность фермента сохранялась в течение всего времени наблюдения, в то время как при температурах выше 70°С активность ФДГ в растворе исчезает полностью.

---

<sup>15</sup> Тезисы докладов основаны на материалах исследований, проведенных в рамках гранта РФФИ (грант № 07-03-00515а)

**Математическое моделирование процесса  
анодного интеркалирования графита в разбавленной азотной кислоте  
Емельянов К.Б., Зеленко В.Л., Хейфец Л.И.**

*аспирант*

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [kostya.emelyanov@gmail.com](mailto:kostya.emelyanov@gmail.com)*

Среди известных методов интеркалирования графита метод анодного интеркалирования наиболее перспективен с точки зрения получения высококачественных низкоплотных углеродных материалов. Однако неравномерность распределения межфазных токов в объеме реактора существенно снижает качество получаемого материала. В связи с этим актуальным является теоретический анализ процессов протекающих в суспензии графита.

Предложена математическая модель процесса анодного интеркалирования плотной графитовой суспензии в разбавленной азотной кислоте, когда спонтанное интеркалирование отсутствует. Модель основана на представлении об электронейтральности частицы графита, вследствие чего поток анионов  $\text{NO}_3^-$ , поступающих в частицу, в точности равен количеству электронов, отводимых от частицы к токоподводу по механизму электронной проводимости, обеспечиваемому внешним поджатием суспензии. Поляризация анода обусловлена массопереносом анионов  $\text{NO}_3^-$  внутри эквипотенциальной графитовой частицы. Модель учитывает изменение во времени равновесного потенциала фазы анода в процессе интеркалирования и образование различных фаз соединений внедрения графита (ступеней). Численное решение показало, что за счет роста равновесного потенциала фазы анода по мере его заряжения, неравномерность распределения межфазного тока несколько уменьшается, однако полностью не исчезает. В результате уже при небольшой высоте слоя суспензии графита (2 см) наблюдается неравномерность интеркалирования, что согласуется с данными, приведенными в литературе. Показано, что границы раздела ступеней по мере заряжения анода движутся по направлению от верхней (прикатодной) части суспензии к области анодного токоподвода, что согласуется с результатами эксперимента, приведенными в литературе.

Предложен метод оценки неравномерности интеркалирования и способ ее уменьшения посредством перехода к многоступенчатому процессу. Результаты численных расчетов могут быть использованы для прогнозирования технологических характеристик конечного продукта.

Также, предложена математическая модель, описывающая процессы протекающие при исследовании анодного интеркалирования графита методом циклической хроновольтамперометрии. Результаты численных расчетов согласуются с экспериментальными данными приведенными в литературе.

# Строение металлокомплексов макрогетероциклического соединения АВАВАВ-типа по данным квантово-химических расчетов

Жабанов Ю.А., Захаров А.В.

Студент, старший преподаватель

Ивановский государственный химико-технологический университет  
кафедра физики, Иваново, Россия

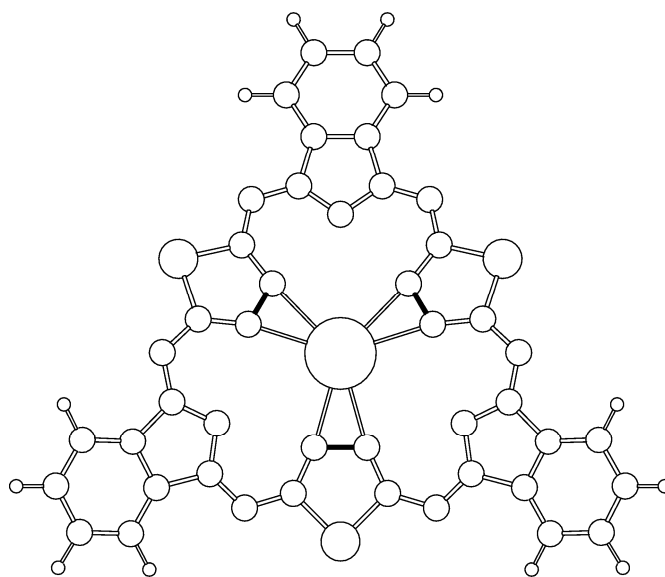
E-mail: zhabanov@gmail.com, a\_zakharov@isuct.ru

Металлокомплексы макрогетероциклического соединения АВАВАВ-типа (тритадиазолтри(4-*трет*-бутилизоиндол)макроцикл) с трехвалентными металлами (лантаном, лютецием и туллием) были впервые синтезированы в 2008 г. (Бумбина, 2008; Bumbina, 2008). Полученные соединения были охарактеризованы данными ИК и электронной спектроскопии, однако структура этих комплексов остается неизученной.

В данной работе нами было исследовано строение комплексов макрогетероциклического соединения АВАВАВ-типа с иттрием и лантаном с помощью квантово-химических расчетов. Поскольку ранее в работе, посвященной исследованию структуры тритадиазолтри(4-*трет*-бутилизоиндол)макроцикла (Zakharov, 2008) было показано, что наличие заместителей не оказывает сколько-нибудь заметного влияния на структуру внутреннего макроцикла, расчеты проводились для незамещенных комплексов.

Исследование выполнено с помощью метода теории функционала плотности (DFT, функционал B3LYP) с использованием базисных наборов DZV и cc-pVTZ для описания атомов С, N, S, H и псевдопотенциалов и валентно-двухэкспонентных и валентно-трехэкспонентных базисных наборов для описания атомов Y и La. Все расчеты проводились с помощью программы PC-GAMESS 7.1.

Установлено, что комплексы  $YC_{30}N_{15}H_{12}S_3$  и  $LaC_{30}N_{15}H_{12}S_3$  имеют равновесную структуру симметрии  $C_s$  с неплоским макроциклом (структура комплекса с La показана на рисунке). Значения расстояний металл-азот равны 2.370-2.409 Å (комплекс Y) и 2.559-2.578 Å (комплекс La). Плоские структуры симметрии  $D_{3h}$  с атомом металла, находящимся в центре макроцикла, являются седловыми точками, дважды вырожденные мнимые частоты в которых соответствуют неплоскому искажению макроцикла. Барьер инверсии макроцикла составляет 53 кДж/моль (комплекс Y) и 6 кДж/моль (La).



## Литература

1. Бумбина Н.В., Данилова Е.А., Исляйкин М.К. (2008) Синтез металлокомплексов трет-бутилзамещенного макрогетероциклического соединения АВАВАВ-типа с лантаном, лютецием и туллием // Изв. вузов. Химия и хим. технология, т. 51, с. 15–17.
2. Bumbina, N.V., Danilova, E.A., Abramov, I.G., Filimonov, S.I., Sharunov, V.S., Islyaikin, M.K. (2008) Synthesis of lanthanide complexes of substituted macroheterocyclic compounds of АВАВАВ-type // J. Porphyrins and Phthalocyanines, v. 12, p. 489.
3. Zakharov, A.V., Shlykov, S.A., Bumbina, N.V., Danilova, E.A., Krasnov, A.V., Islyaikin, M.K., Girichev, G.V. (2008) The structure of a thiadiazole-containing expanded heteroazaporphirinoide determined by gas electron diffraction and density functional theory calculations // Chem. Commun., p. 3573–3575.



## О минимальном размере наночастиц металлов при спонтанной коалесценции.<sup>16</sup>

Зыков Т.Ю.<sup>17</sup>

Студент физико-технического факультета  
Тверской Государственный Университет, Тверь, Россия  
E-mail: firmweb@yandex.ru

При рассмотрении процесса коалесценции двух сферических частиц радиусом  $r$  и массой  $m$  и последующим плавлением для минимального размера (радиуса) частиц в работе [1] было получено соотношение:

$$r_{\min} = \frac{3 \left[ 2\sigma_{sg} - (2\rho_s/\rho_l)^{2/3} \sigma_{lg} \right]}{2\rho_s \left[ C_p (T_{melt} - T) + \lambda \right]}, \quad (1)$$

где  $\sigma_{sg}, \sigma_{lg}$  - удельная поверхностная энергия границ раздел «твердое тело-газ» и «жидкость-газ», в данной работе мы принимаем, что  $\sigma_{sg} \approx \sigma_s, \sigma_{lg} \approx \sigma_l$ ,  $\rho_s, \rho_l$  - плотности твердой и жидкой фаз,  $C_p, \lambda, T_{melt}$  - теплоемкость, теплота плавления и температура плавления соответственно. Однако в расчетах с помощью соотношения (1), на наш взгляд, необоснованно не учтены размерные зависимости удельной поверхностной энергии для твердой и жидкой фаз. Ранее подобные зависимости были получены нами в работе [2], а также рядом других авторов. Кроме того, нами получено соотношение для зависимости температуры плавления наночастиц от размера, расчеты с помощью которого, хорошо согласуются с экспериментальными данными [3]. В данной работе получены зависимости минимального размера частиц порошка алюминия и меди от температуры отжига в вакууме без учета и с учетом размерных зависимостей  $\sigma_s, \sigma_l, T_{melt}$ . Кроме того учтена размерная зависимость теплоты для плавления согласно результатам работы [4], а также для теплоемкости наночастиц [5].

Анализ полученных закономерностей для мели, алюминия и олова показывает, что для наночастиц металлов минимальный размер (радиус)  $r_{\min}$  при коалесценции двух сферических частиц при учете размерных зависимостей величин, входящих в соотношение (1), значительно выше, чем без их учета.

### Литература

1. Алымов М.И. Влияние размерных факторов на минимальный размер восстановленных металлических наночастиц / М.И. Алымов, С.И. Аверин, А.А. Коробанов // Перспективные материалы. 2006. №3. С.53-55.
2. Sdobnyakov N.Yu. On the size dependence of the surface tension in the range of melting temperature to the critical point / N.Yu. Sdobnyakov, V.M. Samsonov // Central European Journal of Physics. 2005. V.1. №3. P.474-484.
3. Базулев А.Н. О размерной зависимости температуры плавления наночастиц / Базулев А.Н., Сдобняков Н.Ю., Самсонов В.М., Кульпин. Д.А. // Труды 1 Международного междисциплинарного симпозиума «Плавление, кристаллизация и свойства оксидов» (МСМО-2007) 26 сентября -1 октября 2007 г.: - Ростов н/Д: ИПО ПИ ЮФУ. 2007. С. 154-157.
4. Zhang M. et al. Size-dependent melting point depression of nanostructures: Nanocalorimetric measurements / M. Zhang et al. // Physical Review B. 2000. V. 62. №15. P. 10548-10557.
5. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев М.: Физматлит, 2005. 416 с.

<sup>16</sup> Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 07-03-00243-а).

<sup>17</sup> Автор выражает признательность доценту кафедры теоретической физики, к.ф.-м.н. Сдобнякову Н.Ю. за постановку задачи и помощь в подготовке доклада.

## Моделирование реакции образования сукцинимида из остатков аспарагина – одной из важнейших реакций деградации белков

Калиман И.А.

аспирант

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет,  
Москва, Россия

E-mail: [ilya.kaliman@gmail.com](mailto:ilya.kaliman@gmail.com)

Реакция изомеризации остатков аспарагина и аспарагиновой кислоты является одной из главных причин деградации белков. В частности, известно, что структурные изменения белках, связанные с такими процессами, являются одной из причин болезни Альцгеймера [1]. В данной работе проведено моделирование первой стадии реакции изомеризации, а именно, образование циклического интермедиата сукцинимида из остатков аспарагина.

В качестве модельного механизма была выбрана схема, предложенная в работе [2] (Рис. 1). Для всех трёх стадий данного механизма были построены профили свободной энергии. Моделирование проводили в водном растворе с явным учётом молекул растворителя. В качестве модельной системы использовали остаток аспарагина в кубе из молекул воды. Величина ребра периодической ячейки равнялась 15 Å. Для описания электронной структуры использовали метод теории функционала электронной плотности с функционалом BLYP и гибридным базисом, сочетающим гауссовы функции и плоские волны для разложения волновой функции [3]. Для оценки барьеров свободной энергии использовали метод метадинамики [4]. В ходе моделирования показана важность явного учета молекулярного окружения. Найденные барьеры свободной энергии составили соответственно 20 ккал/моль, 20 ккал/моль и 15 ккал/моль для каждой из стадий предложенной схемы. Данные значения хорошо согласуются с найденным экспериментально значением эффективной энергии активации, составляющим 21.2 ккал/моль [5].

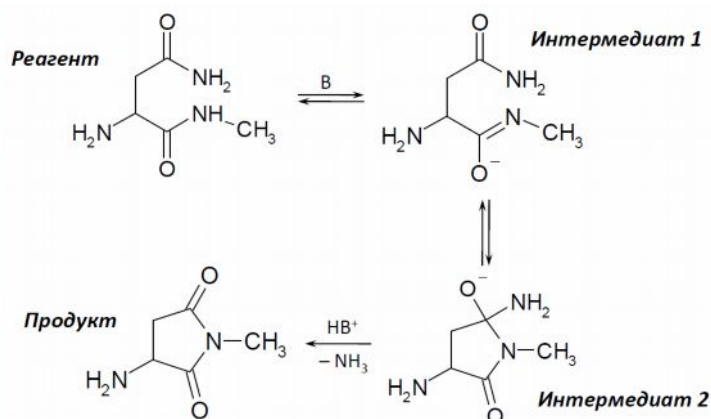


Рис. 1. Механизм образования циклического имида из остатков аспарагина.

### Литература

1. Payan et al. Altered Aspartate in Alzheimer Neurofibrillary Tangles. // *Neurochemical Research*. 1992, vol. 17, No 2, pp. 187-191.
2. Capasso et al. Kinetics and Mechanism of Succinimide Ring Formation in the Deamidation Process of Asparagine Residues. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*. 1993, pp. 679-682.
3. Lippert et al. A hybrid Gaussian and plane wave density functional scheme. // *Molecular Physics*. 1997, vol. 92, No 3, pp. 477-487.
4. Laio and Parrinello. Escaping free-energy minima. // *PNAS*. 2002, vol. 99, No 20, pp. 12562-12566.
5. Geiger and Clarke. Deamidation, Isomerization, and Racemization at Asparaginyl and Aspartyl Residues in Peptides. // *J. Biol. Chem.* 1987, vol. 262, No 2, pp. 785-794.

**Взаимосвязь энергетических характеристик межфазных границ в системе  
«волокно-связующее» и прочностных свойств  
полимерных композиционных материалов**

**Карзов И.М.**

*аспирант*

*МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия  
ilykar@gmail.com*

Разработка научных принципов подбора и модификации полимерных связующих при создании композиционных материалов с заданными свойствами является актуальной задачей современного материаловедения. Ключевую роль в обеспечении прочностных свойств полимерных композитов играют энергетические характеристики границ раздела фаз «волокно–связующее», которые определяют адгезионные взаимодействия и распределение напряжений от полимерной матрицы к волокну при механической нагрузке. Таким образом, определение удельной свободной поверхностной энергии межфазной границы и расчет работы адгезии в системе «волокно–связующее» представляет перспективный путь прогноза прочностных свойств полимерных композиционных материалов (ПКМ). Экспрессным и удобным методом определения указанных величин является метод смачивания.

Эпоксидные связующие (ЭС) наиболее широко используются для производства ПКМ, поскольку обеспечивают хорошую адгезию к большинству армирующих волокон. ПКМ на основе ЭС обладают высокой прочностью на разрыв, химической стойкостью, но характеризуются недостаточной ударной вязкостью. Поэтому широкое распространение получили различные методы модификации ЭС, одним из которых является введение в них термопластичных полиимидов (ПИ), повышающих термо- и теплостойкость, модуль упругости и ударную вязкость композиций.

В работе изучена зависимость прочности на разрыв микропластиков на основе углеродного волокна УКН и модифицированного эпоксиноволачного связующего от содержания термопластичного модификатора. В качестве модификатора предложено использовать полиамидокислоту (ПАК) – прекурсор термопластичного ПИ, являющейся соотвердителем для ЭС. Установлено, что для микропластика зависимость прочности на разрыв от содержания ПАК имеет экстремальный характер с максимумом в интервале 2-5 масс % ПАК. Методом ИК-Фурье спектроскопии показано, что полученный результат обусловлен максимальным участием амидогрупп ПАК в раскрытии эпоксидных групп ЭС при отверждении.

Известно, что для усиления адгезии между волокном и связующим часто используют различные способы окислительной обработки волокон. Поэтому на поверхности углеволокна может присутствовать небольшое количество различных полярных групп. Для выяснения природы межмолекулярных взаимодействий, обеспечивающих адгезию полимерного связующего к углеволокну, методом смачивания определена удельная свободная поверхностная энергия межфазных границ в модельных системах: полимер–полярная фаза (вода) и полимер–неполярная фаза (октан) и исследованы закономерности ее изменения при отверждении полимерного связующего. Обнаружена корреляция рассчитанных значений работы адгезии полимерного связующего к модельным жидкостям с прочностью на разрыв отвержденных микропластиков.

Однозначность трактовки экспериментальных данных, полученных методами смачивания и ИК-Фурье спектроскопии в сочетании с измерениями прочности на разрыв микропластиков демонстрирует возможность использования метода смачивания для прогноза прочностных характеристик ПКМ и оптимизации выбора полимерных связующих.

## **Моделирование процессов сорбции *n*-алканов и *n*-перфторалканов на поверхности перфторграфита.**

***Ковыришин А.В., Вакула Н.И.***

*Студент, студент*

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

*E-mail: arseniykovyrshin@gmail.com*

Данная работа посвящена моделированию процессов сорбции низших членов гомологических рядов *n*-алканов и *n*-перфторалканов на поверхности перфторграфита. Моделирование проводилось методами молекулярной динамики, поверхность перфторграфита описывалась модельной супермолекулой C<sub>144</sub>F<sub>144</sub>H<sub>30</sub>.

Ранее нами методами квантовой химии были изучены комплексы метан-перфторметан и перфторметан-перфторметан. На основе полученных данных были сделаны выводы о том, что энергия взаимодействия и геометрия изученных систем достаточно достоверно описывается с использованием теории возмущений Меллера-Плессе четвертого порядка с базисными наборами, не меньшими, чем cc-pVQZ. Был написан ряд программ, использование которых совместно с основным расчетным пакетом (PC-GAMESS) позволили рассчитать методами математической статистики парные потенциалы взаимодействия Леннард-Джонса, которые описывают ван-дер-ваальсовое взаимодействие в этих комплексах.

Методами молекулярно-механического моделирования были изучены процессы сорбции *n*-алканов и *n*-перфторалканов (число атомов углерода 2-6). Моделирование проводилось с использованием программного комплекса NAMD2 с использованием как параметров силовых полей, рассчитанных по данным неэмпирического моделирования, так и с помощью потенциалов обобщенного поля AMBER (GAFF). Был создан специальный программный пакет для статистической обработки финальных данных программы молекулярно-механического моделирования и получения величины  $\Delta U_0$  сорбции молекул *n*-алканов и *n*-перфторалканов. Также был проведен ряд расчетов по изучению краевого эффекта при сорбции.

Из полученных величин  $\Delta U_0$  сорбции следует, что при увеличении на одну гомологическую единицу внутренняя энергия меняется на 1,85 ккал/моль для *n*-перфторалканов и на 0,98 ккал/моль для *n*-алканов. Соотношение рассчитанных величин теплот сорбции согласуется с экспериментально наблюдаемым на фторуглеродах снижением сорбции насыщенных углеводородов по сравнению с их фторированными аналогами.

**Определение коэффициентов активности хлорида натрия в водных растворах спиртов  
1-С<sub>n</sub>Н<sub>2n+1</sub>ОН (n = 2,3,4) методом ЭДС  
Константинова Н.М.**

*Студент 5 курса химического факультета  
Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия  
e-mail: [natalikonstantinova@gmail.com](mailto:natalikonstantinova@gmail.com)*

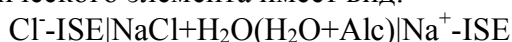
Многие технологические процессы в различных областях химической промышленности включают стадию жидкофазной экстракции. Поэтому разработка термодинамических моделей фаз, с помощью которых можно было бы рассчитать любые равновесия в водно-органических солевых системах, является актуальной практической задачей. Недостаток экспериментальных данных о парциальных и интегральных свойствах многокомпонентных растворов является одним из основных факторов, сдерживающих развитие новых теорий растворов электролитов.

Цель настоящей работы – определение среднеионных коэффициентов активности NaCl методом электродвижущих сил с ион-селективными электродами в водно-спиртовых растворах. В качестве объектов исследования были выбраны первые члены гомологического ряда нормальных спиртов (С<sub>n</sub>Н<sub>2n+1</sub>ОН, где n = 2,3,4). Эти спирты, во-первых, широко используются в промышленных производствах, а, во-вторых, использование в качестве одного из компонентов смешанного растворителя представителя гомологического ряда позволит установить наличие корреляций между значениями избыточных свойств раствора и структурными характеристиками спиртов.

Среднеионные коэффициенты активности NaCl рассчитывали по результатам измерений электродвижущих сил (ЭДС) электрохимической ячейки, состоящей из 2-х ион-селективных электродов для ионов Na<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup>, помещенных в смешанный растворитель заданного состава с добавлением соли NaCl. Корректность работы электрохимической ячейки и отработка методики эксперимента проводилась на хорошо изученных системах: NaCl-H<sub>2</sub>O и NaCl-H<sub>2</sub>O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Условия проведения измерений представлены в таблице:

Растворитель	Состав (С <sub>n</sub> Н <sub>2n+1</sub> ОН), вес %	Температура
H <sub>2</sub> O - C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	10.0; 20.0	25°C, 50°C
H <sub>2</sub> O - I-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	10.0; 20.0; 30.0; 40.0	25°C, 45°C
H <sub>2</sub> O - I-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	2.5; 5.0	25°C, 45°C

Общая схема электрохимического элемента имеет вид:



Измеряемые значения ЭДС связаны со среднеионным коэффициентом активности NaCl в растворе уравнением Нернста:

$$E = E^o + \frac{2RT}{F} \ln(m \cdot \gamma_{\pm}).$$

Для описания концентрационной зависимости  $\gamma_{\pm}$  (NaCl) использовалась полуэмпирическая модель Питцера:

$$\ln \gamma_{\pm} = f^{\gamma} + B^{\gamma} \cdot m + C^{\gamma} \cdot m^2,$$

где  $f^{\gamma}$  – параметр, характеризующий электростатическое взаимодействие,  $B^{\gamma}, C^{\gamma}$  – вириальные коэффициенты,  $m$  – моляльность раствора.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-03-01066-а).

## **Получение водородсодержащей газовой смеси при механодеструкции гидратов природного газа**

**Корякина Владилина Владимировна**

*Аспирант*

*Институт проблем нефти и газа СО РАН*

*Якутск, Россия*

*kvladilina@yandex.ru*

Сегодня область потребления водорода расширяется, не ограничиваясь его использованием в нефтеперерабатывающей промышленности и производством аммиака и метанола. Прежде всего, это связано с тем, что водород является перспективным, по-своему уникальным природным источником энергии. Водород отличается от остальных традиционных видов топлив выгодными по нескольким показателям свойствами, такими как экологическая чистота, высокое удельное массовое энергосодержание, высокая скорость и полнота сгорания, доступность и распространенность потенциального сырья для его производства. Поэтому современная растущая потребность в водороде как недорогого, эффективного и доступного источника энергии требует совершенствования уже существующих и разработки новых технологий его производства.

Ранее проведенными исследованиями было установлено, что при резком механическом диспергировании как воды, так и природного газа в мельницах планетарного типа происходит их механохимическое разложение с образованием водорода. Однако процесс механодеструкции природного газа характеризуется невысокой производительностью за счет низкой объемной концентрации газообразного вещества. Одним из методов повышения производительности химического процесса является концентрирование исходного сырья. В частности, природный газ можно сконцентрировать, переводя его в гидратное состояние – в одном объеме гидрата может содержаться до 160 объемов газа в пересчете на метан.

Целью настоящего исследования является изучение процесса образования водорода при механообработке гидрата, синтезированного из дистиллированной воды и природного газа Иреляхского ГНМ РС (Я).

В результате механического диспергирования гидрата природного газа образуется газовая смесь, содержащая в своем составе 58,0 мол.% водорода. Для определения концентрации водорода, выделяющегося из воды, образующей гидратный каркас, были проведены исследования процесса механохимической деструкции воды и льда.

Установлено, что концентрация водорода, образующегося при механодеструкции гидрата, в 3 и 2,7 раза выше, чем при разложении воды и льда, соответственно. Этот факт свидетельствует о том, что при механоактивации гидратов природного газа разложению подвергаются как вода, так и углеводороды-гидратообразователи. Кроме того, небольшое увеличение выхода водорода при механодеструкции льда по сравнению с жидкой водой говорит о том, что структура влияет на глубину процесса механодеструкции, которая увеличивается с возрастанием жесткости разрушаемой структуры.

Таким образом, установлено, что механическая обработка воды, льда и гидратов природного газа приводит к их разложению с образованием водородсодержащей газовой смеси. Причем при механодеструкции гидратов природного газа выход водорода возрастает за счет одновременного разложения как воды, образующей гидратный каркас, так и газа-гидратообразователя.

## Структура и энергетика молекул трийодидов лантаноидов

Лапыкина Е. А.<sup>18</sup>

аспирант

Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

E-mail: [ealapochka@mail.ru](mailto:ealapochka@mail.ru)

Если ряды трихлоридов и трибромидов лантаноидов хорошо изучены электронографическим методом, то ряд трийодидов лантаноидов изучен не достаточно.

В последнее время нами проводятся экспериментальные и теоретические исследования ряда трийодидов лантаноидов. Электронографическим методом найдены параметры эффективной конфигурации молекул  $\text{PrI}_3$ ,  $\text{GdI}_3$ ,  $\text{TbI}_3$ ,  $\text{DyI}_3$ ,  $\text{HoI}_3$ ,  $\text{ErI}_3$  соответствующие температуре насыщенного пара близкой к 1100 К.

Таблица. Параметры эффективной  $r_g$ -конфигурации молекул  $\text{PrI}_3$ ,  $\text{GdI}_3$ ,  $\text{TbI}_3$ ,  $\text{DyI}_3$ ,  $\text{HoI}_3$ ,  $\text{ErI}_3$  (расстояния  $r_g$ , амплитуды колебаний  $l_g$  в Å, углы в град.)

	$\text{PrI}_3$	$\text{GdI}_3$	$\text{TbI}_3$	$\text{DyI}_3$	$\text{HoI}_3$	$\text{ErI}_3$
$r_g(\text{Ln-X})$	2.916(6)	2.840(6)	2.823(6)	2.812(6)	2.800(6)	2.789(6)
$l(\text{X...X})$	0.102(1)	0.101(1)	0.100(1)	0.097(1)	0.097(1)	0.096(1)
$\angle_g(\text{X-Ln-X})$	117.1(1)	117.3(9)	116.9(10)	117.3(10)	116.7(10)	117.7(9)

Наблюдается уменьшение межъядерного расстояния  $r_g(\text{Ln-I})$  при переходе от  $\text{PrI}_3$  к  $\text{ErI}_3$ , которое свидетельствует о лантаноидном сжатии. Амплитуды колебаний уменьшаются в ряду трийодидов лантаноидов, что свидетельствует о возрастании жесткости связи при переходе от La-I к Lu-I. Эффективный валентный угол всех исследуемых трийодидов лантаноидов близок к  $117^\circ$ , что позволяет сделать вывод о плоской или квазиплоской равновесной конфигурации молекул.

Характер изменения межъядерного расстояния  $r_g(\text{Ln-I})$  соответствует изменению радиусов трехзарядных ионов  $\text{Ln}^{3+}$ , поэтому можно предположить, что связь Ln-I является близкой к ионной. Одной из характеристик ионности связи являются заряды на атомах в молекуле. Были рассчитаны АРТ заряды на атомах. Схема АРТ показывает, что ионная составляющая связи доминирует над ковалентной, ионность связи уменьшается при переходе от La к Lu и при переходе от атомов F к Cl, Br и I.

Поскольку связь в молекулах трийодидов лантаноидов в значительной степени – ионная, то мы предположили, что величины межъядерных расстояний будут коррелировать не с энергиями гомолитического, а с энергиями гетеролитического разрыва связей.

Для определения гетеролитического разрыва связи Ln-I, нами были рассчитаны энергии  $\text{LnI}_3$ ,  $\text{Ln}^{3+}$ , I с использованием метода B3LYP, с остовным потенциалом ECP<sub>D</sub> для атомов лантаноидов, который включает 4f электроны в атомный остов, оставляя валентными 11 электронов. В то же время для атомов I можно использовать базисы с разным числом поляризационных и диффузных функций. В результате нами был выбран метод/базис B3LYP/ECP<sub>D</sub>,SDB-cc-pVTZ.

Зависимость энергий гетеролитического разрыва связи Ln-I от порядкового номера лантаноида имеет плавный характер, который соответствует увеличению прочности ионной связи при переходе от  $\text{LaI}_3$  ( $E_{\text{hetero}}=295$  ккал/моль) к  $\text{LuI}_3$  ( $E_{\text{hetero}}=326$  ккал/моль). Установлено, что существует линейная корреляция между энергией гетеролитического разрыва связи и межъядерным расстоянием Ln-I в ряду трийодидов лантаноидов (коэффициент корреляции 0.9994).

Зависимость энергии гомолитического разрыва связи Ln-I от порядкового номера лантаноида носит не монотонный характер и изменяется с двойной периодичностью, которая отражает изменение суммы трех первых потенциалов ионизации в ряду атомов лантаноидов.

<sup>1</sup> Автор выражает благодарность проф., д.х.н. Гиричевой Н.И., доц., д.х.н.Шлыкову С.А. за помощь в работе

# Квантово-химическое исследование строения биядерных кверцетиновых комплексов золота и их взаимодействия с метаном<sup>19</sup>

Лобанова Н.Г.<sup>20</sup>

аспирант

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

E-mail: nata.himik@mail.ru

Недавно были созданы биомиметические модели специфической НАДН-оксидазы из *Micrococcus Luteus* на основе комплексов золота с биофлавоноидами (рутином, кверцетином QcH), в присутствии которых в мягких условиях происходит окисление низших алканов C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> до спиртов кислородом воздуха. Однако строение активного центра и механизм этих процессов остаются пока до конца неясными.

Данная работа посвящена квантово-химическому моделированию процесса образования биядерных комплексов золото-кверцетин [Au<sub>2</sub>Qc<sub>2</sub>] и их реакции с метаном. Расчеты выполнены методом функционала плотности РВЕ с использованием расширенного базисного набора для псевдопотенциала SBK с помощью программы PRIRODA.

Комплекс [Au<sub>2</sub>Qc<sub>2</sub>] образуется при ассоциации двух моноядерных комплексов [AuQc], в которых имеет место координация атома Au по хелатному узлу из окси- и карбонильной групп в соседних циклах молекулы бифлавоноида. При этом могут образовываться с выигрышем энергии биядерные комплексы различной структуры. Для рассмотрения взаимодействия с метаном выбран стерически наиболее благоприятный комплекс, в котором один из атомов Au является координационно ненасыщенным.

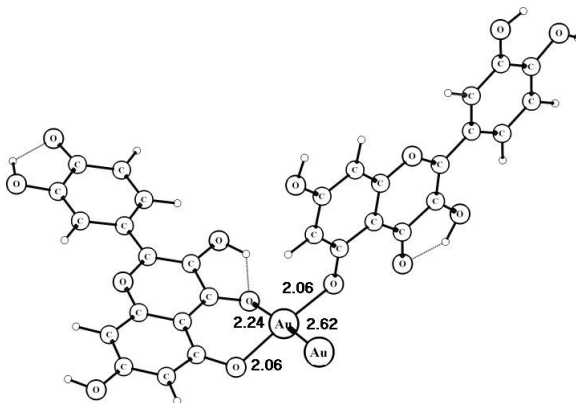


Рис. Структура депротонированной формы комплекса [Au<sub>2</sub>Qc<sub>2</sub>], г Å

Было найдено, что депротонирование кверцетинового лиганда приводит к появлению атома золота с необычным координационным числом 1 (см. рис.). Усиление координационной ненасыщенности в этом комплексе, по-видимому, обусловлено значительным переносом электронной плотности на концевой атом Au, в результате которого невыгодным становится донорно-акцепторное взаимодействие с атомом кислорода лиганда и разрывается связь Au-O.

Для исходного и отрицательного заряженного комплекса изучен профиль потенциальной энергии реакции окислительного присоединения метана. В первой фазе образуется с небольшим энергетическим выигрышем метановый комплекс, который далее трансформируется в метил-гидридный комплекс с достаточно низким активационным барьером. Т.о., биядерные комплексы способны активировать алифатическую C-H-связь.

<sup>19</sup> Тезисы доклада основаны на материалах исследований, проведенных в рамках гранта Президента РФ по поддержке ведущих научных школ России НШ-4167.2008.3

<sup>20</sup> Автор выражает благодарность д.х.н. Шестакову А.Ф. за помощь в подготовке тезисов.



## Моделирование методом ланжевеновской динамики растяжения полимерной глобулы за концы цепи<sup>21</sup>

Ляпунова Д.И., Михайлов И.В.<sup>22</sup>

студенты

Тверской государственной университет,

химический факультет, г.Тверь, Россия

E-mail: diana\_lyapunova@inbox.ru

В последние годы возникли попытки понять механизм самосборки белковых глобулярных структур путем постепенного растяжения молекулы за концы, причем подобные эксперименты делаются на атомно-силовом микроскопе [1] и выполняется моделирование этого процесса методами молекулярной динамики [2,3]. Однако не существует простого соотношения между структурой белка и его механической стабильностью. Поэтому нами смоделирован процесс растяжения простейшей гомополимерной и гетерополимерной цепей в которых отсутствуют специфические взаимодействия.

Осуществить растяжение полимерной глобулы представляется возможным несколькими способами: приложением к концевым атомам одноименных зарядов большой величины, растяжение глобулы происходит за счет сил электростатического отталкивания; приложением к концевым атомам дополнительной, постоянной силы, направленной вдоль линии связывающей их, в противоположенные стороны; в атомно-силовой микроскопии наиболее часто реализуется режим растяжения с некоторой скоростью, при фиксации возникающих при этом сил.

В работе используется обобщенная модель свободно-сочлененной цепи. В рамках этой модели цепи все связи моделировались как жесткие геометрические ограничения фиксированной длины ( $l\sigma$ ) и ван-дер-ваальсовы радиусы звеньев  $\sigma$  считались одинаковыми. Все отличие в свойствах «мономеров» определялось разницей энергетических параметров потенциалов межмолекулярного взаимодействия.

В ходе работы было детально исследовано растяжение за счет электростатического отталкивания одноименных зарядов большой величины на концевых атомах и под воздействием постоянной растягивающей силы приложенной к концевым атомам глобулы. Изучались гомополимерные и гетерополимерные цепи с различными длинами блоков  $n=1, 2, 3, 5, 10, 15, 30, 45$ . Исследовались макромолекулы с длиной цепи  $N=60, 90, 180$  звеньев. Получены зависимости величины растяжения от величин зарядов и растягивающих сил для различных длин блоков. Величина растяжения определялась как отношение среднеквадратичного расстояния между концами цепи при определенном заряде или силе к квадрату расстояния между концами в исходном глобулярном состоянии. При растяжении под влиянием электростатических сил происходит монотонное увеличение расстояния между концами цепи, при этом наиболее медленно удлиняется гомополимерная цепь. Характер растяжения мультиблочной цепи образованной короткими блоками с  $n=1\div 5$  и более длинными блоками отличается. Растяжение цепи под действием постоянной силы носит скачкообразный характер, напоминающий фазовый переход.

### Литература

1. Rief M, Gautel M., Oesterhelt F., Julio M., Fernandez J.M., Gaub H.E. // Science 1997. V. 276. P. 1109-1111.
2. West D. K., Olmsted P. D., Paci E. // J. Chem. Phys. 2006, v.124, 154909.
3. Глякина А.В., Галзитская О.В., Балабаев Н.К.. // Вестник Твер. гос. ун-та. Сер. Химия. 2008. №8. с. 109 – 119.

<sup>21</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №07-03-00385-а

<sup>22</sup> Авторы выражают благодарность к.х.н. Павлову А.С. за помощь в работе

**Гипотеза генезиса вторичного минерального образования «лунное молоко»,  
выдвинутая на основе анализа морфологии кристаллов**

**Мазина С.Е., Мелихов И.В.**

*Младший научный сотрудник; заведующий лабораторией гетерогенных процессов кафедры  
радиохимии, д.х.н., профессор*

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,  
Москва, Россия*

*E-mail: [conophytum@mail.ru](mailto:conophytum@mail.ru)*

В рамках работ по природной кристаллизации было исследовано формирование вторичного минерального образования «лунное молоко» из пещер, заложенных в известняках визейского и серпуховского ярусов, Геологов-I, II, III, и пещеры Придорожная, расположенных в Усьвинском районе Пермской области, в 1,5 км западнее поселка Юбилейный. «Лунное молоко» - минеральное образование часто находимое в пещерах по всему миру в виде натеков, пленок, толстых слоев, налетов и прожилок в глине. Обычно его выделяют по характерному свойству тиксотропии (Hill, Forti, 1997). «Лунное молоко» в указанных пещерах представлено карбонатной формой, располагается в зоне 15-30 метров от входа в пещеру в сухих залах или галереях, в нишах, где отсутствует сильный ток воздуха. Температура в пещерах в местах локализации отложения 2.2-7.4°C, влажность воздуха 86-99%. Проводилось изучение химического состава образцов и кристаллической структуры отложения методом сканирующей электронной микроскопии. Содержание воды в образцах составляло 76-95%, содержание карбоната кальция 86-96% от сухого веса, содержание органического углерода до 4% от сухого веса.

В структуре «лунного молока» выделено четыре типа образований. Первый тип кристаллов, судя по морфологии, можно отнести к кальциту. Удлиненные кристаллы образуют рыхлую пространственную сеть и имеют широкую функцию распределения размеров по ширине (от 0.3 до 2 мкм), что свидетельствует о длительной эволюции этой сети при ее образовании. В сечении кристаллов есть грани, что указывает на послойный рост. Из морфологии кристаллов следует, что они образовались и росли с низкой скоростью при малых пересыщениях. Сеть располагается на известняковой основе из плотно упакованных кристаллов кальцита. В данной сети местами обнаружены плоские изометричные агрегаты, по форме отнесенные к кристаллам арагонита (второй тип). Пластинчатые кристаллы имеют неравновесный габитус, их морфология свидетельствует о медленном послойном росте. Третий тип представляет собой тела неправильной формы, состоящие из известняковых конгломератов. Четвертый тип – это нитевидные образования (шириной до 0.1 мкм) вокруг конгломератов известняка. Гибкие нити имеют сегментное строение, неоднородны по размерам, что указывает на то, что это совокупность частиц, а не кристаллы. Концы нитей закреплены на гранях кристаллов типа один или два. Можно предположить, что центрами кристаллизации сегментных нитей выступают бактериальные клетки, либо вся нить является колонией бактерий.

Исходя из морфологии «лунного молока» следует, что его образование происходило из пересыщенных растворов, например из капиллярных растворов известняковой породы. Формирование тонких нитевидных структур возможно связано с активным транспортом из крупных кристаллов и процессами биокристаллизации. Таким образом, можно предположить, что в основе генезиса «лунного молока» лежит несколько механизмов, некоторые из которых описывались различными авторами при изучении этого вторичного минерального образования из пещер по всему миру (Hill, Forti, 1997).

**Литература**

1. Hill, C. A., and Forti P., 1997, Cave minerals of the world. NSS. Huntsville, 463 p.

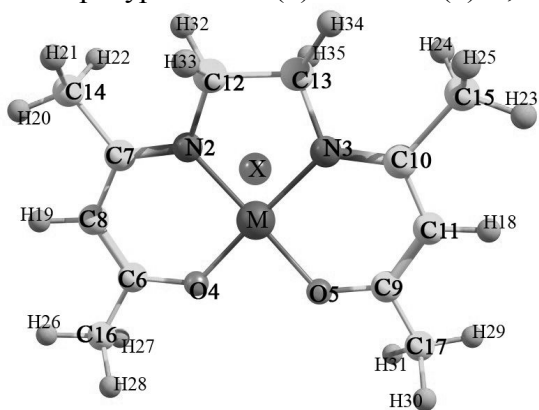
# Геометрическое и электронное строение газофазных молекул N,N'-этилен-бис(ацетилацетониминатов) никеля(II) и меди(II), $\text{MO}_2\text{N}_2\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ <sup>23</sup>

Медведева Ю.С.<sup>24</sup>

к.х.н.

E-mail: [juliya-l@list.ru](mailto:juliya-l@list.ru)

Методом газовой электронографии исследовано строение молекул N,N'-этилен-бис(ацетилацетониминатов) никеля(II) и меди(II),  $\text{NiO}_2\text{N}_2\text{C}_{12}\text{H}_{18}$  и  $\text{CuO}_2\text{N}_2\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ , при температуре  $T=442^\circ(5)$  и  $T=425^\circ(5)$  К, соответственно. Установлено, что обе молекулы



Геометрическая модель молекул M(acacen)

имеют симметрию  $C_2$  с практически плоским строением координационного центра  $\text{MN}_2\text{O}_2$  и межъядерными расстояниями  $r_{\text{hl}}(\text{M}-\text{O})=1.862(10)/1.923(17)$  Å и  $r_{\text{hl}}(\text{M}-\text{N})=1.879(10)/1.947(18)$  Å для Ni(acacen) и Cu(acacen), соответственно. Показано, что строение свободных молекул близко к строению молекул в кристалле. Квантовохимические расчеты методом DFT/B3LYP в базисах CEP-31G и 6-31G\* дают структуру молекул, удовлетворительно согласующуюся с найденной в эксперименте.

Расстояния в Å, углы в град.	Ni(acacen)			Cu(acacen)		
	X-ray <sup>a</sup> [2]	B3LYP/ CEP-31G	ЭГ $r_{\text{hl}}$ 3.0%	X-ray <sup>a</sup> [4]	B3LYP/ CEP-31G	ЭГ $r_{\text{hl}}$ 4.1%
$r(\text{C}12-\text{C}13)$	1.457	1.541	1.544(12) <sup>b</sup>	1.549	1.552	1.545(19)
$r(\text{C}12-\text{N}2)$	1.474	1.492	1.471(7)	1.432	1.489	1.458(8)
$r(\text{N}2-\text{C}7)$	1.314	1.348	1.327(7)	1.293	1.346	1.317(8)
$r(\text{C}-\text{H}_{\text{cp}})$	-	1.097	1.098(3)	-	1.095	1.113(4)
$r(\text{C}6-\text{O}4)$	1.293	1.320	1.291(5)	1.270	1.324	1.284(6)
$r(\text{N}2-\text{M})$	1.874	1.889	1.879(10)	1.968	1.963	1.947(18)
$r(\text{O}4-\text{M})$	1.857	1.869	1.862(10)	1.941	1.936	1.923(17)
$\varphi(\text{N}2\text{C}12\text{C}13\text{N}3)$	21.64	39.2	39.1(10) <sup>d</sup>	38.7	41.5	35.3(34)
$\varphi(\text{O}4\text{N}2\text{O}5\text{N}3)$	178.2	174.0	171.3(56)	175.8	163.4	179.7(70)

Рассмотрены низкоспиновое <sup>1</sup>A и высокоспиновое <sup>3</sup>A состояния молекулы Ni(acacen). Обнаружено существенное изменение геометрического и электронного строения координационного центра  $\text{NiN}_2\text{O}_2$  при изменении мультиплетности.

Для молекулы  $\text{NiO}_2\text{N}_2\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ , согласно эксперименту и расчетам, низкоспиновое состояние <sup>1</sup>A является основным. Методом B3LYP/CEP-31G изучено внутреннее вращение метильных групп  $\text{CH}_3(\text{CN})$  и  $\text{CH}_3(\text{CO})$ . Показано, что стерические препятствия приводят к высокому барьеру вращения группы  $\text{CH}_3(\text{CN})$ .

Для двух спиновых состояний молекулы Ni(acacen) был выполнен NBO-анализ распределения электронной плотности. Показано, что происходит уменьшение электронной плотности на 4s и 3d атомных орбиталях центрального атома, в результате чего положительный заряд на атоме никеля в высокоспиновом состоянии комплекса увеличивается, в то же время увеличиваются отрицательные заряды на атомах азота и кислорода, т.е. координационные связи Ni-N и Ni-O становятся более ионными.

1. Lin Chi-Chang, Liu Shi-Xiong, Shi Shu и др.// Jiegou Huaxue (Chinese J.St.Chem.) -1990. - V.9. - P.133; 2. Hall D., Rae A.D., Waters T.N. // J. Chem. Soc. - 1963. - P. 5897.

<sup>23</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 07-03-00656а)

<sup>24</sup> Автор выражает признательность проф., д.х.н. Гиричевой Н.И. и проф., д.х.н. Гиричеву Г.В. за помощь в работе.

## Новый метод численного расчета длины рассеяния

**Мешков В.В.**

сотрудник

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

Химический Факультет, Москва, Россия

E-mail: meshkov@laser.chem.msu.ru

Длина рассеяния – основная характеристика упругого рассеяния при малых скоростях рассеиваемых частиц [1], необходимая для моделирования низкотемпературных процессов (напр. получение конденсата Бозе-Эйнштейна). Для атомов с потенциалом взаимодействия  $U(r)$  длину рассеяния ( $\alpha$ ) можно найти из асимптотики решения радиального уравнения Шредингера при нулевой энергии:

$$\frac{d^2}{dr^2}\psi(r) = \frac{2\mu}{\hbar^2}U(r)\psi(r); \quad \psi(r) \approx kr + a_0 \text{ при } r \rightarrow \infty; \quad \alpha = -\frac{a_0}{k}.$$

Непосредственно решить данную задачу достаточно сложно, для этого необходимо численно интегрировать радиальное уравнение до очень больших межъядерных расстояний ( $r$ ).

Предлагаемый метод расчета длины рассеяния основан на преобразовании радиального уравнения Шредингера:

$$r = r(y), \quad \psi(r(y)) = \sqrt{g(y)}\phi(y), \quad g(y) = \frac{dr}{dy},$$

где  $r(y)$  монотонно возрастающая функция, отображающая отрезок  $[a; b]$  в интервал  $[0; \infty)$ .

Радиальное уравнение принимает вид:

$$\frac{d^2}{dy^2}\phi(y) = Q(y)\phi(y), \quad Q(y) = \frac{2\mu}{\hbar^2}g^2(y)U(r) - \frac{g''}{2g} + \frac{3}{4}\left(\frac{g'}{g}\right)^2.$$

Данное уравнение с помощью преобразования  $\phi'(y) = \xi(y)\phi(y)$  приводится к уравнению Риккати

$$\xi'(y) - Q(y) + \xi^2(y) = 0,$$

которое определено на конечном интервале  $[a; b]$ . Можно показать, что если функция  $r(y)$  имеет в точке  $b$  простой полюс, тогда решение преобразованного уравнения не имеет особенностей в точке  $b$ , а длина рассеяния может быть рассчитана по формуле

$$\alpha = c_{-1}\xi(b) + c_0,$$

где  $c_{-1}$  и  $c_0$  первые коэффициенты разложения функции  $r(y)$  в ряд Лорана в точке  $b$ . Задача сводится к интегрированию уравнения Риккати, для которого существует очень простой и эффективный метод Джонсона [2]. В качестве  $r(y)$  удобно использовать функцию  $r_0 + (r_0/\beta)\text{tg}(\pi y/2)$ , в этом случае  $\alpha = 2r_0\xi(1)/(\pi\beta) + r_0$ . Для данного преобразования оптимальное значение параметра  $r_0$  соответствует равновесному межъядерному расстоянию ( $r_0 \approx r_e$ ), а оптимальное значение параметра  $\beta$  приближенно равно  $n/2 - 1$ , для потенциалов убывающих как  $-1/r^n$  при  $r \rightarrow \infty$ .

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 06-03-32330) и ИНТАС (INTAS YSF 06-1000014-5964).

### Литература

1. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика (нерелятивистская теория). 2001.
2. Johnson B. R., J. Comput. Phys. 13 (1973) 445.

## Моделирование фотофизических свойств разгорающегося флуоресцентного белка asFP595<sup>25</sup>

*Миронов В.А.<sup>26</sup>*

*Студент 5 курса*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия, E-mail: nevergl@gmail.com*

Белки GFP-типа становятся все более популярным инструментом в исследовании биологических систем; биомаркеры на их основе приобрели огромное значение в современной науке. Некоторые из них обладают уникальной способностью к фотопереключению – возможности перехода из нефлуоресцирующей (темной) формы во флуоресцирующую (активную) при интенсивном облучении белка светом определенной длины волны. Фотопереключающийся хромопротеин asFP595 является одним из наиболее изученных белков этого типа. На его примере было показано, что в темной форме хромофор белка находится в транс-конфигурации, тогда как в активной форме он переходит в цис-изомер. Целью данной работы является исследование деталей механизма фотопереключения белка asFP595 современными методами квантовой химии.

В работе представлены результаты моделирования структуры и оптических свойств темной и активной форм белка asFP595 с анионным и цвиттерионным хромофорным центром. Расчет параметров равновесной геометрической конфигурации хромофора в белке в основном электронном состоянии проводился с использованием комбинированного метода КМ/ММ в приближении PBE0/сс-pVDZ//CHARMM. Для расчета<sup>27</sup> равновесных геометрий в возбужденном электронном состоянии и поиска конических пересечений использовалась кластерная модель, включающая в себя хромофор и ближайшие к нему остатки аминокислот белка, которые описывались в рамках многоконfigurационного метода самосогласованного поля в варианте CASSCF(12,11)/сс-pVDZ. Энергии вертикальных электронных переходов и силы осцилляторов в спектрах поглощения и флуоресценции рассчитывались с помощью многоконfigurационной квазивырожденной теории возмущений xMCQDPT2// CASSCF(16,14) в сочетании с методом КМ/ММ в варианте электронного внедрения.

Ранее было показано, что за максимум в спектрах поглощения как темной, так и активной форм белка ответственна анионная форма хромофорной группы. В данной работе найдена плоская геометрия для аниона цис-хромофора активной формы белка, отвечающая минимуму на поверхности первого возбужденного электронного состояния  $S_1$ . Рассчитанная энергия перехода  $S_1-S_0$  (580 нм) для этой структуры близка к экспериментальному значению максимума флуоресценции (595 нм). Таким образом, активной флуоресцирующей форме белка отвечает анионная форма цис-изомера хромофора. Темная форма белка характеризуется отсутствием плоских минимумов на поверхности  $S_1$  как для аниона, так и для цвиттериона транс-хромофора, что обуславливает низкий квантовый выход флуоресценции, который подтверждается рассчитанной силой осциллятора электронного перехода  $S_1-S_0$  в сильно искаженной геометрии минимума на поверхности  $S_1$  для аниона транс-изомера ( $<0.01$ ). Для темной формы белка найдены два канала безызлучательной релаксации фотовозбуждения. Геометрическая конфигурация соответствующих конических пересечений отвечает двум различным координатам перехода в основное электронное состояние: возврат в темную форму белка и процесс цис–транс изомеризации, лежащий в основе механизма фотопереключения белка asFP595 и приводящий к образованию активной флуоресцирующей формы белка с анионом хромофора в плоской цис-конфигурации.

<sup>25</sup> Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 08-03-00914-а).

<sup>26</sup> Автор выражает признательность доценту, к.ф.-м.н. Боченковой А.В. за помощь в подготовке тезисов.

<sup>27</sup> Часть расчетов выполнена с использованием суперкомпьютерного комплекса СКИФ МГУ-“Чебышев”.

**Моделирование реакции гидролиза сукцинилхолина в активном центре  
бутирилхолинэстеразы, а также её модификаций: Asp70Gly и Tyr128Cys методом  
КМ/ММ<sup>28</sup>**

**Морозов Д.И.**

*Студент*

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

*E-mail: aracsmid@gmail.com*

Бутирилхолинэстераза, также называемая холинэстеразой плазмы, широко распространена в различных тканях, но в основном присутствует в плазме крови и печени. До сих пор её основная физиологическая функция до конца не выяснена. Известно, что бутирилхолинэстераза расщепляет в плазме крови многие опасные для человека вещества, такие как кокаин, фосфорорганические соединения и т.п. Большой интерес вызывает бутирилхолинэстераза у медиков и генетиков, поскольку ее мутации, встречающиеся у людей, вызывают различные медицинские последствия. Бутирилхолинэстераза гидролизует анестетик – мышечный релаксант сукцинилхолин, и некоторые встречающиеся у человека природные мутации фермента приводят заметному снижению скорости гидролиза сукцинилхолина, что повышает его содержание в организме и приводит к серьезным последствиям.

Развитие комбинированных методов квантовой и молекулярной механики (КМ/ММ), впервые представленных около 20 лет назад, существенно расширило рамки применимости вычислительных методов для решения сложных задач биохимии. Сочетая в себе точность квантово-химических расчетов с широкими возможностями молекулярно-механического моделирования, эти методы позволили исследовать многие биохимические процессы на молекулярном уровне, в частности, детализировать механизмы ферментативных реакций с учетом реального белкового окружения.

В данной работе исследовалась реакция гидролиза сукцинилхолина в активном центре бутирилхолинэстеразы методом КМ/ММ. Расчеты на квантовом уровне проводились методом Хартри-Фока в базисе cc-PVDz. Для описания молекулярно-механических взаимодействий использовался метод потенциала эффективных фрагментов и поле AMBER99.

Для стадии ацилирования реакции гидролиза ацетилхолина были получены геометрии фермент-субстратного комплекса, тетраэдрического интермедиата и ацилфермента, построен энергетический профиль. Также были рассмотрены природные мутации Asp70Gly и Tyr128Cys и оценено их влияние на скорость гидролиза и энергетический профиль реакции.

---

<sup>28</sup> Тезисы доклады основаны на материалах исследований, проведенных в рамках гранта Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 07-03-00059)

**Теоретическое исследование нового типа реакций замещения с участием молекулярного кислорода<sup>29</sup>**

**Низовцев А.С.<sup>30</sup>**

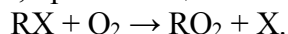
*Студент*

*Новосибирский государственный университет,  
факультет естественных наук, Новосибирск, Россия  
Институт химической кинетики и горения СО РАН,*

*Новосибирск, Россия*

*E-mail: nizovtsev@kinetics.nsc.ru*

В работе теоретически исследован альтернативный канал инициирования окисления насыщенных органических соединений, протекающий по механизму замещения:



В качестве субстратов RX были выбраны хорошо известные и широко распространённые бромсодержащие ингибиторы горения – CH<sub>3</sub>Br и CF<sub>3</sub>Br.

Для рассматриваемых процессов были вычислены энтальпии реакций, активационные барьеры, геометрические параметры и частоты колебаний переходных состояний, продуктов и реагентов. Электронные структуры молекул рассчитывались методами теории функционала плотности и неэмпирическими квантово-химическими методами высокого уровня. При расчетах электронной энергии молекул принимались во внимание релятивистские поправки и корреляция остовных электронов.

Данные квантово-химических расчётов позволили нам в рамках теории переходного состояния вычислить температурную зависимость константы скорости реакций в приближении гармонический осциллятор-жесткий ротатор. Также было учтено влияние ангармоничности колебаний на значения констант скорости реакций.

Показано, что в случае RX=CH<sub>3</sub>Br механизм замещения должен учитываться для корректного описания стадии инициирования цепного окисления бромсодержащего соединения.

---

<sup>29</sup> Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 06-03-32542) и СО РАН (грант № 62).

<sup>30</sup> Автор выражает признательность д.х.н. Бакланову А.В. за помощь в подготовке тезисов.

# Моделирование фотофизических свойств цианогидроксикумаринов<sup>31</sup>.

Новичкова Д. А.<sup>32</sup>

Студент

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия

E-mail: [dana.novichkova@gmail.com](mailto:dana.novichkova@gmail.com)

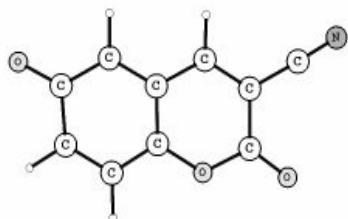


Рис. 1. Анион 3-циано-6-гидроксикумарина

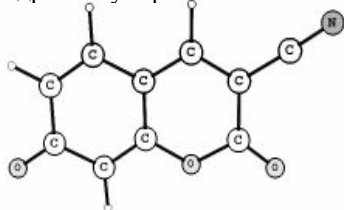


Рис. 2. Анион 3-циано-7-гидроксикумарина

Производные кумарина с электроноакцепторными группами в 2-Н-пирановом кольце широко исследуются в последнее время из-за их уникальных фотохимических и фотофизических свойств. 3-циано-7-гидроксикумарин используется как эталон флюоресценции с максимальной интенсивностью в основных растворителях. Для 3-циано-6-гидроксикумарина, потенциальной фотокислоты, наоборот наблюдается понижение интенсивности флюоресценции при увеличении основности растворителей. В данной работе представлены результаты моделирования структуры и вертикальных электронных спектров поглощения и испускания нейтральных и анионных форм изомерных цианогидроксикумаринов в газовой фазе и водном растворе современными методами квантовой химии высокого уровня точности.

Для расчёта энергий вертикальных S<sub>0</sub>-S<sub>1</sub> и S<sub>0</sub>-S<sub>2</sub> переходов были использованы равновесные геометрические конфигурации модельных систем, полученные методом функционала плотности в приближении PBE0/(aug)cc-pVDZ. При получении равновесных геометрий в растворе предварительно проводилась оценка положения глобального минимума с помощью молекулярнодинамического моделирования в системе хромофор (параметризация OPLSAA, положение атомов фиксировано) и ~3000 молекул воды (TIP3P). Затем проводилась оптимизация положения ~200 молекул воды, из которых ~10 входили в квантовую часть наряду с хромофором, остальные описывались эффективными фрагментами. Для расчета спектров испускания и оценки стока сдвига параметры равновесных геометрических конфигураций в возбужденном электронном состоянии получены с использованием многоконfigurационного метода самосогласованного поля CASSCF.

Расчёт энергий вертикальных переходов и сил осцилляторов был проведён в рамках квазивыврожденной теории возмущений 2-ого порядка в варианте XMCQDPT2. Невозмущённые волновые функции получены методом CASSCF(16/14).

Расчитанные энергии S<sub>0</sub>-S<sub>1</sub> и S<sub>0</sub>-S<sub>2</sub> переходов в анионе 3-циано-6-гидроксикумарина составили 674 и 336 нм в газовой фазе и 474 и 324 нм в растворе, что соответствует экспериментальному положению пиков ~450 и 325 нм. Показано, что характерен перенос электронной плотности с одного конденсированного кольца на другое при S<sub>0</sub>-S<sub>1</sub> и S<sub>0</sub>-S<sub>2</sub> возбуждении. При этом перекрывание волновых функций S<sub>0</sub> и S<sub>1</sub> состояний мало, что приводит к низкой интенсивности (сила осциллятора 0,11) этого перехода в спектрах поглощения и флюоресценции. Таким образом, наиболее интенсивная полоса в экспериментальном спектре поглощения относится к переходу S<sub>0</sub>-S<sub>2</sub> (расчётная сила осциллятора 0,57), что и приводит к отсутствию флюоресценции.

Для нейтрального 3-циано-6-гидроксикумарина и обеих форм 3-циано-7-гидроксикумарина данный эффект не наблюдается, что и обуславливает такое различие фотофизических свойств изомеров.

<sup>31</sup> Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 08-03-00914-а).

<sup>32</sup> Автор выражает признательность доценту, к.х.н. Ермилову А. Ю. и доценту, к.ф.-м.н. Боченковой А. В. за помощь в подготовке тезисов.



**Синтетические мезо-макропористые силикаты  
как носители для иммобилизации ферментов**

***Овсянников Р.А.***

*аспирант 2 г/о*

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

*Химический факультет, Москва, Российская Федерация*

*never.enough@mail.ru*

В последние годы катализаторы на основе ферментов получают все большее распространение благодаря возможности проводить реакции при комнатной температуре с высокой селективностью. Иммобилизация ферментов позволяет повысить стабильность работы катализатора, а также вести реакцию в потоке или в реакторе с интенсивным перемешиванием.

Данная работа посвящена разработке новых носителей для иммобилизации ферментов – мезо-макропористых силикатов, полученных с использованием катионных или неионогенных ПАВ в качестве темплатов. Такие сорбенты отличаются высокой химической и биологической стабильностью, а также отсутствием набухания в растворах. Используемые нами синтетические методики позволяют получить материалы со средним размером пор от 2 до 30 нм и более, чтобы добиться оптимального соответствия текстуры поверхности сорбента и молекул белка.

В качестве модельных молекул для исследования адсорбционных свойств носителей нами были выбраны гемоглобин и лизоцим. Согласно измерениям, адсорбционная емкость полученных нами материалов по гемоглобину примерно в 10 раз выше, чем у известных промышленных сорбентов на основе  $\text{SiO}_2$  – силохрома, силикагелей, МСМ – и составляющую до 450 мг/г<sub>адсорбента</sub>. Показано, что в случае гемоглобина теоретическая площадка, занимаемая белком на поверхности, намного больше размера молекулы, что свидетельствует об адсорбции преимущественно на внешней поверхности. В случае адсорбции лизоцима, молекулы существенно меньшего размера, внутренняя поверхность носителя также доступна для адсорбции.

Кинетический анализ показывает наличие первой, обратимой стадии адсорбции для обоих белков. На второй стадии гемоглобин связывается необратимо, в то время как у лизоцима стадия прочного связывания сопряжена с димеризацией белка на поверхности носителя.

## Моделирование изомеризации и внутримолекулярной циклизации стирилхинолинов

**Ошкин И.В.<sup>1</sup>, Будыка М.Ф.<sup>2</sup>**

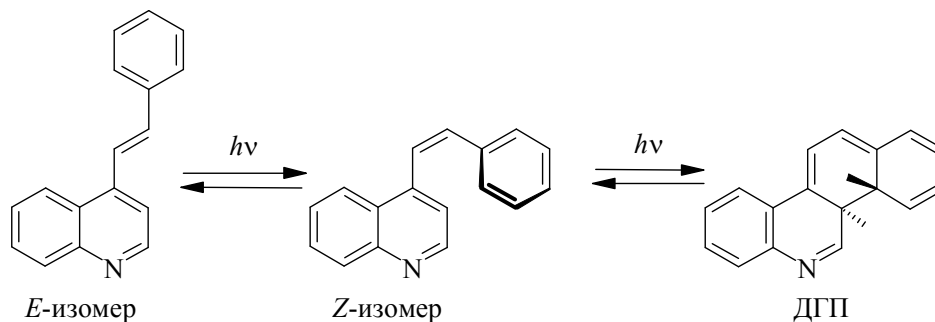
<sup>1</sup>Аспирант, <sup>2</sup>д.х.н. профессор

<sup>1</sup>МГУ им. М.В.Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

<sup>2</sup>ИПХФ РАН, отдел Нанопотоники, Черноголовка, Россия

E-mail: [ilyaoshkin@mail.ru](mailto:ilyaoshkin@mail.ru)

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



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

Работа выполнена по программе фундаментальных исследований Президиума РАН и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 07-03-00891).

### Литература

1. Galiazzo G., Bortolus P., Gennari G. // Gazz.Chim.Ital. 1990. V. 120. P. 581.
2. Будыка М.Ф., Поташова Н.И., Биктимирова Н.В., Гавришова Т.Н. // Химия высоких энергий. 2008. Т. 42. С. 257.
3. Будыка М.Ф., Поташова Н.И., Гавришова Т.Н., Ли В.М // Химия высоких энергий. 2008. Т. 42, С. 497.
4. Будыка М.Ф., Ошкин И.В. // Химия высоких энергий. 2009 в печати

## **CASSCF расчеты электронных термов, порожденных локализованными состояниями в кластерных моделях нанотрубок (7,0)<sup>33</sup>**

**Павлов Михаил Валерьевич**

*студент 5 курса*

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия*

*E-mail: [fgvbrt@mail.ru](mailto:fgvbrt@mail.ru)*

Многоконфигурационным методом ССП в варианте CASSCF рассчитаны низколежащие электронные термы углеводородов  $[C_7]_q$  ( $q=1,3\dots 9$ ). Система  $[C_7]_q$  представляет собой фрагмент нанотрубки типа зигзаг (7,0), содержащий  $q$  звеньев, в котором для заполнения свободных валентностей добавлены атомы водорода. Системы  $[C_7]_q$  с нечетным  $q$  обладают точечной группой  $D_{7h}$ . Согласно аналитическим оценкам в приближении Хюккеля установлено [1], что в данных системах присутствует специфический набор одноэлектронных состояний, экспоненциально затухающих вдоль оси цилиндра. Эти МО локализованы у оснований фрагмента и являются граничными во всех углеводородах  $[C_7]_q$ . По предположению, для всех  $q$  спектр низколежащих термов определяют четыре квазивырожденные МО  $e_3'$ ,  $e_3''$ , которые включены в активное пространство метода CASSCF.

Оценки положений термов выполнены с использованием базисов STO-3G и 6-31G\*. Установлено, что низколежащие электронные термы образуют ярусную структуру, причем, порядок состояний для систем с разными  $q$  одинаков. Расстояние между различными ярусами стремится к асимптотическим пределам с ростом  $q$ . Состояния в пределах яруса при этом становятся квазивырожденными. Низший ярус составлен из тесной полиады уровней  $^1A_1'$ ,  $^3A_2''$ ,  $^5A_1'$ ; каждое из них характеризуется однократной заселенностью локализованных МО. Основное состояние этих систем – синглет; значения расщеплений синглет-триплет и синглет-квинтет хорошо описываются гамильтонианом Гайзенберга.

Результаты расчетов можно интерпретировать, как ослабевающее с ростом  $q$  взаимодействие состояний, локализованных на противоположных основаниях браслета. Согласно приближению CASSCF, это взаимодействие убывает экспоненциально в точном соответствии с аналогичными характеристиками локализованных МО. Есть основания полагать, что при улучшении уровня расчета величины расщепления убывают с ростом  $q$  менее быстро.

### **Литература**

1. Ermilov A.Yu., Balashov A.M., Pavlov M.V. Book of abstracts of the 11-th V.A.Fock Meeting on Quantum and Computational Chemistry. Анапа. Краснодар:Биотех-Юг, Кубанский гос. ун-т. 2007. p.14.

---

<sup>33</sup> Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 07-03-01021-а.

# Электроннографическое исследование строения молекулы N,N'-этилен-бис(ацетилацетонимината) цинка (II), $ZnO_2N_2C_{12}H_{18}$ <sup>34</sup>

Пелевина Е.Д.<sup>35</sup>

студент

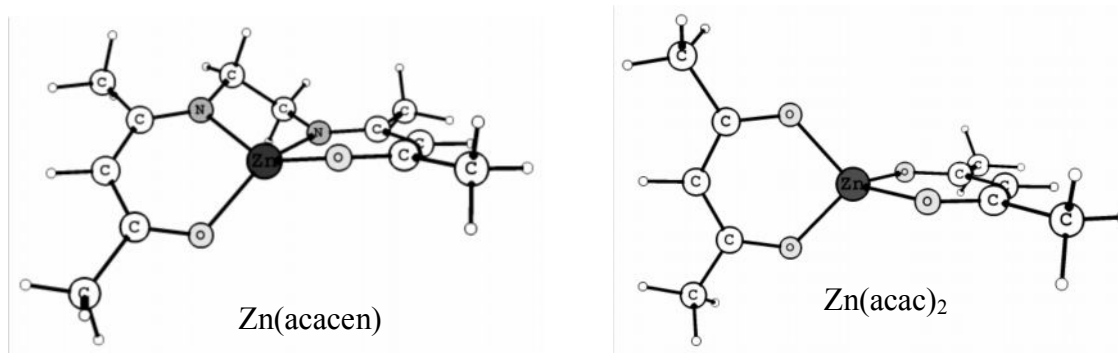
Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

E-mail: [juliya-l@list.ru](mailto:juliya-l@list.ru)

В литературе отсутствуют экспериментальные данные как о строении комплекса Zn(acacen) в газовой фазе, так и о его строении в кристалле.

Методом газовой электронографии исследовано строение молекул N,N'-этилен-бис(ацетилацетонимината) цинка (II),  $ZnO_2N_2C_{12}H_{18}$  при температуре  $T=503^{\circ}(5)K$ . Установлено, что молекула имеет симметрию  $C_2$  с неплоским строением координационного узла  $ZnN_2O_2$  и межъядерными расстояниями  $r_{h1}(Zn-O)=1.958(13)\text{Å}$  и  $r_{h1}(Zn-N)=2.012(16)\text{Å}$ .

Для иллюстрации особенностей геометрического строения комплекса Zn(acacen) выполнено сравнение строения двух типов газообразных комплексов Zn(acacen) и  $Zn(acac)_2$ , в которых атом цинка имеет координационное число, равное 4.



В обоих типах комплексов центральный ион координирован четырьмя донорными атомами (рис.), относящимися к двум хелатным фрагментам молекулы. Причем в случае Zn(acacen) эти фрагменты связаны через этиленовый мостик.

В бис-комплексах цинка в отличие от комплексов никеля и меди замкнутая сферически симметричная  $3d^{10}$  подоболочка центрального иона, утрачивает способность к стабилизации плоской структуры и донорные атомы O двух бидентатных лигандов располагаются во взаимно перпендикулярных плоскостях, обеспечивая наименьшее кулоновское отталкивание между собой (комплекс  $Zn(acac)_2$  имеет симметрию  $D_{2d}$  [1]). Значение торсионного угла O-N-O-N в исследованном комплексе Zn(acacen) отражает невозможность для двух хелатирующих фрагментов лиганда занять взаимно перпендикулярное положение. Причинами этого факта являются наличие этиленового мостика, связывающего два хелатных фрагмента, возрастание торсионного напряжения в пятичленном цикле  $ZnN_2C_2$  с уменьшением угла O-N-O-N, а также наличие существенной делокализации  $\pi$ -системы в хелатных фрагментах.

Интересно отметить, что длина координационной связи M-O в комплексах с тетрадентатным лигандом-асасен очень близка к длине связи M-O в бис-комплексе цинка с ацетилацетонатом ( $1.942(4)\text{Å}$ ).

## Литература

1. Антина Е. В., Белова Н. В., Гиричев Г. В., и др. // Ж.Стр.химии, в печати.

<sup>34</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 07-03-00656а)

<sup>35</sup> Автор выражает признательность проф., д.х.н. Гиричевой Н.И. и проф., д.х.н. Гиричеву Г.В. за помощь в работе.

## Неэмпирическое моделирование комплексов $\text{НСНО}\cdot\text{CF}_4$ и $\text{СН}_3\text{ОН}\cdot\text{CF}_4$

*Поломских В.С., Ковыришин А.В.*

*Студент, студент*

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

*E-mail: Polomskikh@gmail.com*

Фторированные углеродные материалы являются перспективными материалами для использования как в качестве носителей катализатора, так и как сорбентов для газохроматографического разделения полярных соединений, при этом основные превращения протекают на границе раздела фаз. Моделирование такого рода процессов возможно только с привлечением методов молекулярного моделирования. Параметры в таких моделях можно извлекать или из экспериментальных данных, или из результатов неэмпирического моделирования малых систем.

В данной работе изучены комплексы тетрафторметана с формальдегидом и метанолом и получены данные о геометрическом строении и энергии связывания в этих системах. Комплекс формальдегида с тетрафторметаном не описан в литературе, комплекс метанола с тетрафторметаном исследован, однако и уровень описания, использованный в этой работе [1], ставит под сомнение полученные там результаты.

Исследуемые системы изучались в рамках стандартных однодетерминантных методов, учитывающих эффекты электронной корреляции — теории возмущений МП2-4 и теорией функционала плотности с использованием широко распространенного гибридного функционала B3LYP.

В силу ван-дер-ваальсовой природы связывания в комплексах, нельзя пренебречь эффектами электронной корреляции, поэтому в рамках обычного метода Хартри-Фока невозможно предсказать сам факт связывания данных комплексов. Для описания электронной волновой функции использовались двух- и трехэкспонентные базисные наборы 6-31G и 6-311G, cc-pVDZ и cc-pVTZ. Также было изучено влияние расширения базисных наборов добавлением дополнительных диффузных и поляризационных функций. Все вычисления проводились при помощи программного комплекса PC-GAMESS.

В результате работы было получено описание равновесных конформаций отдельных молекул и всех рассмотренных комплексов. На основании экспериментальных данных, а также анализа тенденции сходимости полученных результатов при увеличении размера базисного набора была оценена ошибка различных схем расчета и выбрана оптимальная. Так, в частности было показано, что для описания молекул метанола, тетрафторметана и формальдегида недостаточно использовать двухэкспонентные базисные наборы, для получения корректного описания необходимо использовать трехэкспонентные наборы. Использование трехэкспонентных базисных наборов позволяет вычислять межатомные расстояния с точностью до 0.01 Å, валентные углы — до 0.1°. Для комплекса метанола найдено 3 конформации, энергия связывания в данном комплексе варьируется в пределах 0.5 – 1.1 ккал/моль для разных конформаций, для комплекса формальдегида найдена только одна конформация с энергией диссоциации ~0.9 ккал/моль.

### Литература

1. Venkateswarlu P., Gordy. W. Methyl Alcohol II. Molecular Structure. // J. Chem. Phys., v. 23, (1955), p. 1200.

Исследование кинетики процесса показало, что молекулы RNOO гибнут по кинетическому закону первого порядка [1]. С другой стороны, существуют свидетельства о том, что реакция гибели RNOO бимолекулярна и протекает через образование циклических димеров - тетраоксидазонанов [2]. RNOO характеризуются сближенностью синглетного (основного) и триплетного электронных уровней [3], и вероятно синглет-триплетное превращение нитрозооксидов [4]. Мы предполагаем, что образование димерной формы RNOO объясняется реакциями с участием электронно-возбужденных состояний RNOO. Лимитирующей стадией такого превращения, вероятно, является синглет-триплетная эволюция RNOO. Эта гипотеза позволяет согласовать экспериментальные факты о существовании димера RNOO и о кинетике расходования RNOO по кинетическому закону первого порядка.

\*\*\*

Установлено что одной из возможных реакций с участием HNOO является реакция димеризации (Рис.1). Показано, что наиболее вероятно взаимодействие <sup>1</sup>HNOO и <sup>3</sup>HNOO (CASSCF(12;10)/6-311+G(d,p)) ( $\Delta H^\ddagger=19,1$  кДж/моль,  $\Delta_r H^\circ=-90,9$  кДж/моль)

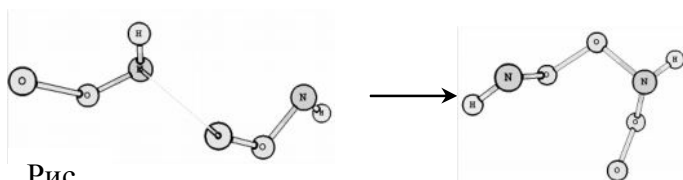


Рис.1

Дальнейшие превращения

цепочечного димера (Рис.2) представляют собой:

- 1) распад на O<sub>2</sub> и две молекулы HNO ( $\Delta H^\ddagger=14,9$  кДж/моль,  $\Delta_r H^\circ=-162,0$  кДж/моль)
- 2) циклизацию цепочечного димера ( $\Delta H^\ddagger=35,5$  кДж/моль,  $\Delta_r H^\circ=-174,2$  кДж/моль), с последующим распадом на две молекулы нитросоединения ((рис.3), B3LYP/6-31G(d),

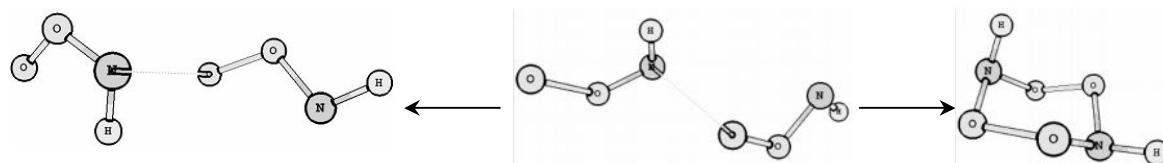


Рис.2

CF(12;12)/6-31G(d)).

Показано, что состав продуктов гибели HNOO определяется конкуренцией между реакциями циклизации и распада цепочечного димера. Установлено, что в заданных условиях основным продуктом гибели нитрозооксидов является HNO (CASSCF(12;10)/6-31G(d), CASSCF(12;10)/6-311+G(d,p), CASPT2(12;10)/6-311+G(d,p)).

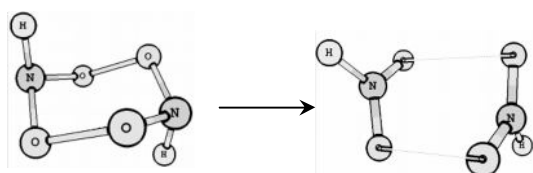


Рис.3

#### Литература.

1. Сафиуллин, Р.Л., Хурсан, С.Л., Чайникова, Е.М., Данилов, В.Т.// Кинетика и катализ. 2004. Т.45. №4. С. 680-688.
2. Srinivasan A., Kebede N., J.E. Saavedra // J. Am. Chem. Soc. 2001. V.123. P.5465-5472.
3. Liu, J., Hadad, M.C. and Platz S. // Organic Letters. 2005. Т.7, № 4. С. 549-552.
4. Зеленцов, С.В., Щепалов, А.А. // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. Серия Химия. 2001. 1. Р. 120-129.

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке: ОХМН РАН «Теоретическое и экспериментальное природы химической связи и механизмов важнейших реакций и процессов»

**Строение и конформационная динамика молекулы метилциклопропилкетона в основном  $S_0$  и возбужденных  $T_1$  и  $S_1$  электронных состояниях**

**Растольцева Е.В. Батаев В.А. Годунов И.А.**

*аспирант*

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет,  
Москва, Россия*

*rastoltseva@gmail.com*

Неэмпирическими методами квантовой химии изучено строение и конформационная динамика нежесткой молекулы метилциклопропилкетона ( $c$ - $C_3H_5-COCH_3$ , МЦПК) в основном  $S_0$  и низших возбужденных синглетном  $S_1$  и триплетном  $T_1$  электронных состояниях.

Расчеты методами MP2, MP4(SDQ), CCSD и CCSD(T) показывают, что в  $S_0$  состоянии молекула МЦПК существует в виде двух конформеров: имеющего плоскость симметрии *cis* и несимметричного *near-trans*. Было установлено, что в области *near-trans* конформера поверхность потенциальной энергии (ППЭ) имеет сложную форму, вследствие чего вращения метильного и циклопропильного фрагментов очень сильно взаимосвязаны [1].

Расчеты методами MP2, B3LYP (для  $T_1$ ) и CASSCF, CASPT2, CASPT3 (для  $T_1$  и  $S_1$ ) в базисных наборах Попла (до 6-311+G(2d,2p)) и Даннинга (до cc-pVTZ) показывают, что электронные возбуждения  $T_1 \leftarrow S_0$  и  $S_1 \leftarrow S_0$  вызывают значительные изменения в геометрическом строении молекулы: карбонильный фрагмент CCCO становится пирамидальным (угол выхода из плоскости CCC атома кислорода  $\approx 40^\circ$ ), а циклопропильный и метильный фрагменты изменяют свою взаимную ориентацию (поворачиваются относительно связи C-C).

Полученные в расчетах ППЭ молекулы МЦПК в  $T_1$  и  $S_1$  состояниях качественно подобны: МЦПК существует в виде трех пар энантиомеров (I, II и III), различающихся в основном углом поворота циклопропильного фрагмента.

При помощи процедуры VFPA, основанной на экстраполяции к результатам метода CCSD(T)/CBS [2] были получены теоретические оценки разности энергий конформеров  $\Delta E$  в  $T_1$  электронном состоянии. Для  $S_1$  состояния наиболее надежные оценки  $\Delta E$  были получены методом CASPT2/cc-pVTZ. Так же методом CASPT2/6-311++G\*\* в  $T_1$  и  $S_1$  состояниях были рассчитаны величины барьеров инверсии и внутреннего вращения (для обоих волчков) и получены колебательные частоты в гармоническом приближении.

Поскольку молекуле МЦПК в возбужденных электронных состояниях имеется три колебания большой амплитуды (два внутренних вращения и инверсия) то соответствующие колебательные частоты были рассчитаны вариационным методом в ангармоническом приближении на основании одно- и дву- и трехмерных сечений ППЭ.

Характерный вид полученных сечений и анализ решений колебательных задач свидетельствует о наличии сильного взаимодействия торсионных движений, соответствующих вращениям циклопропильного и метильного волчков, и инверсии.

Расчеты позволяют сделать вывод, что конформационное поведение циклопропильного фрагмента в  $S_0$  состоянии молекулы СПМК во многом похоже на поведение винильной группы в  $\alpha,\beta$ -ненасыщенной молекуле акролеина ( $CH_2=CHCHO$ ), в то время как в возбужденных электронных состояниях наблюдается сходство с насыщенной молекулой 2-метилпропаналя ( $(CH_3)_2CHCHO$ ).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 07-03-00090).

1. E.V. Rastoltseva, V.A. Bataev, I.A. Godunov, J. Molec. Struct. (Theochem) in press.
2. A.G. Császár, W.D. Allen, H.F. Schaefer III, J. Chem. Phys., **1998**, 108, 9751-9764.

**Новый пропагаторный метод оценки характеристик переходов  
в электронных спектрах молекул с отрывом или налипанием электрона  
Селезнёв А. О.<sup>1</sup>**

*Студент химического факультета*

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

Для аппроксимации характеристик электронных переходов в молекулах, связанных с отрывом и/или налипанием электрона, в широких интервалах варьирования параметров ядерной геометрии *с сопоставимой точностью* как для серии переходов при фиксированной геометрии, так и для разных значений параметров ядерной геометрии требуется *сбалансированный учёт* группы факторов, определяющих уровень точности приближения. Прямые (в том числе – пропагаторные) методы квантовохимического расчёта характеристик процессов, связанных с изменением структуры электронных оболочек молекул, имеют ряд методических преимуществ в сравнении с традиционными методами, в которых описание процессов выполняется на основе полного описания начального и конечного состояний системы. Одно из препятствий развития пропагаторного подхода для описанных целей и одна из причин малой популярности соответствующих расчётных методов связаны с отсутствием в этом подходе аппарата аппроксимации, содержащего средства настройки на сбалансированный учёт эффектов квазивырождения и электронной корреляции в рассматриваемых состояниях молекул, играющих важную роль в рассматриваемой задаче.

В нашей работе продолжено (на базе подхода, развиваемого в лаборатории Строения и квантовой механики молекул химического факультета) построение теоретического аппарата аппроксимаций полюсов и вычетов пропагаторов, арсенал средств которого позволяет продвинуться к обозначенной цели. Первым шагом на этом пути было формирование теоретического аппарата аппроксимации полюсов и вычетов *поляризационного пропагатора* (ПП) в рамках *первого* порядка теории возмущений для многомерных модельных пространств (ТВ ММП). Эта аппроксимация затем была уточнена при учёте компонентов *второго* порядка ТВ ММП.

Идейные основы указанного подхода получили развитие в нашей работе, связанной с построением теоретического аппарата аппроксимации полюсов и вычетов *электронного пропагатора* (ЭП) в формализме ТВ ММП. В тезисах форума «Ломоносов-2008» были представлены результаты нашей работы, связанной с решением данной задачи в рамках *первого* порядка ТВ ММП. Дальнейшее продвижение наших исследований на пути к построению каркаса эффективных методов расчёта указанных характеристик, итоги которого мы представляем на форум «Ломоносов-2009», выполнено в трёх направлениях.

*Первое* направление связано с обобщением правил структурирования гильбертовых пространств, где формируются функции состояний исходной системы, её катиона и аниона. Построен аппарат аппроксимации полюсов и вычетов ЭП в рамках *первого* порядка ТВ ММП для *неполных* модельных подпространств в трёх названных гильбертовых пространствах. *Второе* направление связано с учётом в аппарате приближения компонентов *второго* порядка ТВ ММП. Построена рабочая схема этого уровня аппроксимации. *Третье* направление связано с алгоритмизацией метода, с созданием комплекса компьютерных программ на его основе. На этом пути поставлена и решена серия задач, создающих перспективу создания *общего комплекса программ* для расчёта характеристик ПП и ЭП.

---

<sup>1</sup>Автор выражает признательность ст.н.сотр., к.х.н. Хрустову В.Ф. за помощь в подготовке тезисов.



## Квантово-химическое и кинетическое моделирование механизма рекомбинации пероксильных радикалов<sup>36</sup>

Семесько Д.Г.<sup>37</sup>

студент

Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

E-mail: SemeskoDG@mail.ru

Органические пероксирадикалы (ROO) являются ключевыми интермедиатами целого ряда окислительных процессов как в газовой (атмосферная химия), так и в конденсированной фазах. Таковыми являются горение углеводородных топлив, окисление органических соединений кислородом воздуха, образование и расходование озона в тропосфере. Бимолекулярная гибель ROO экспериментально изучена достаточно подробно. Тем не менее, на данный момент отсутствует единый общепринятый механизм реакции рекомбинации пероксирадикалов, позволяющий объяснить все наблюдаемые закономерности, такие как отрицательная температурная зависимость и изменение соотношения продуктов в зависимости от температуры.

В данной работе на примере метилпероксильных радикалов проведено квантово-химическое моделирование ключевых стадий процесса бимолекулярной гибели ROO с использованием композитных методов семейства Gaussian (G2M(RCC) и G3B3). Показана предпочтительность образования тетроксидов состава RO<sub>4</sub>R на начальной стадии гибели пероксирадикалов. В случае третичных ROO основным каналом расходования образующегося тетроксида является гомолиз нецентральных O-O связей. Для первичных и вторичных RO<sub>4</sub>R предложен альтернативный схеме Рассела путь трансформации, рассмотрена роль метилтриоксильного радикала.

На основании полученных данных, а также экспериментальных значений констант скорости сопутствующих реакций решена прямая кинетическая задача для газофазной рекомбинации метилпероксильных радикалов. Предложенные в работе кинетическая схема и энергетическая диаграмма процесса соответствует всем известным литературным данным об активационных параметрах и составе продуктов реакции при разных температурах. Таким образом, можно говорить о создании единого непротиворечивого механизма бимолекулярной гибели ROO.

### Литература

1. Хурсан С.Л., Мартемьянов В.С., Денисов Е.Т. (1990) Механизм рекомбинации пероксильных радикалов // Кинетика и Катализ, Т.31, №5, с. 1031-1040.
2. Семесько Д.Г., Хурсан С.Л. (2008) Квантово-химический расчет структуры триоксильных радикалов // Журнал физической химии, Т.82, №8, с. 1439-1444.
3. Tyndall G.S. (1998) FTIR Product Study of the Reactions CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> + O<sub>3</sub>// Journal of Physical Chemistry A, №102, p. 2547-2554.

---

<sup>36</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке АБЦП Министерства образования и науки Российской Федерации «Развитие научного потенциала высшей школы», код проекта РНП 2.2.1.1.6332 и программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН №1-ОХ «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов».

<sup>37</sup> Автор выражает признательность профессору, д.х.н. Хурсану С.Л. за помощь в подготовке тезисов.

## Квантово-химическое исследование процесса сорбции водорода нанокластерами магния, модифицированными атомами переходных металлов

*Сержантова М.В.*

*студент*

*Сибирский Федеральный Университет, химико-металлургический факультет, Красноярск, Россия*

*E-mail: [sunrise.86@mail.ru](mailto:sunrise.86@mail.ru)*

Магний и его сплавы являются перспективными материалами для хранения водорода благодаря высокой емкости образующихся гидридов и обратимости процесса поглощения и выделения водорода, низкой стоимости, доступности и нетоксичности. Однако, медленная реакция гидрирования, высокий температурный режим (более 300°C), низкая скорость сорбции – десорбции водорода, а также низкая коррозионная стойкость препятствуют использованию магния для аккумулялирования водорода. Но существует ряд методов улучшения водород – сорбционных параметров сплавов магния, например, добавление катализаторов, формирование нанокмозитов с низкотемпературными гидридами, химическая модификация с использованием органических материалов, высокоэнергетический механохимический помол, который позволяет получить материал в аморфном нанокристаллическом состоянии, а также синтезировать новые соединения.

При использовании гидридов металлов для хранения водорода, в частности  $Mg_2H_x$ , важную технологическую роль играет целенаправленная модификация используемых материалов, позволяющая увеличить скорости поглощения и выделения газа, увеличить ресурс соединения.

С помощью NEB (nudged elastic band) метода были вычислены величины потенциальных барьеров для движения атома водорода между ближайшими потенциальными минимумами энергии в чистом гидриде магния и в гидриде магния, модифицированном атомами титана в первом случае, атомами палладия во втором. Высокое значение потенциального барьера перехода атома водорода в  $\alpha$ -фазе  $MgH_2$ , которое составляет  $\sim 1,05$  эВ, является причиной медленной диффузии водорода внутри структуры. При замещении небольшого количества атомов магния на атомы палладия или титана, значении энергии перехода атома водорода уменьшается в случае титана до  $\sim 0,59$  эВ, в случае палладия до  $\sim 0,85$  эВ.

На следующем этапе работы было выполнено моделирование процесса заполнения поверхности пластины магния атомами титана в первом случае, и атомами палладия – во втором. Это необходимо сделать для того, чтобы исследовать процесс химической диссоциации молекул водорода на поверхности однослойного кластера Ti, и кластера Pd, размещенных на поверхности магния. Было установлено, что энергия связи Ti-H составила  $0,15$  эВ, энергия Pd-H равна энергии системы без взаимодействия. В обоих случаях молекула водорода образует преддиссоциированное состояние на поверхности кластера, что способствует увеличению скорости адсорбции водорода на магниевых наночастицах.

Исследования процесса миграции атомарного водорода с поверхности титановой пластины и палладиевой в объем наночастицы магния показали, что энергетический барьер подобного процесса составляет  $\sim 0,70$  эВ и  $\sim 0,81$  эВ, соответственно. Относительно малая величина энергетического барьера свидетельствует о возможности протекания диффузии атомарного водорода в объем структуры магния модифицированного атомами переходных металлов.

Полученные результаты указывают на то, что модифицирование магниевых кластеров титаном более рационально, чем палладием для последующего применения в качестве материалов для эффективного хранения водорода.

## Комплексообразующие и фотохимические свойства производных 2-стирилтиофена<sup>38</sup>

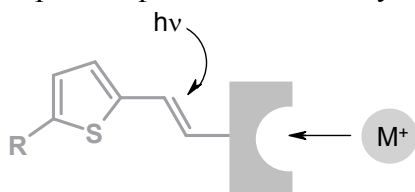
Ситин А.Г.<sup>39</sup>

Аспирант

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,  
факультет технологии органических веществ и химико-фармацевтических средств,  
Москва, Россия

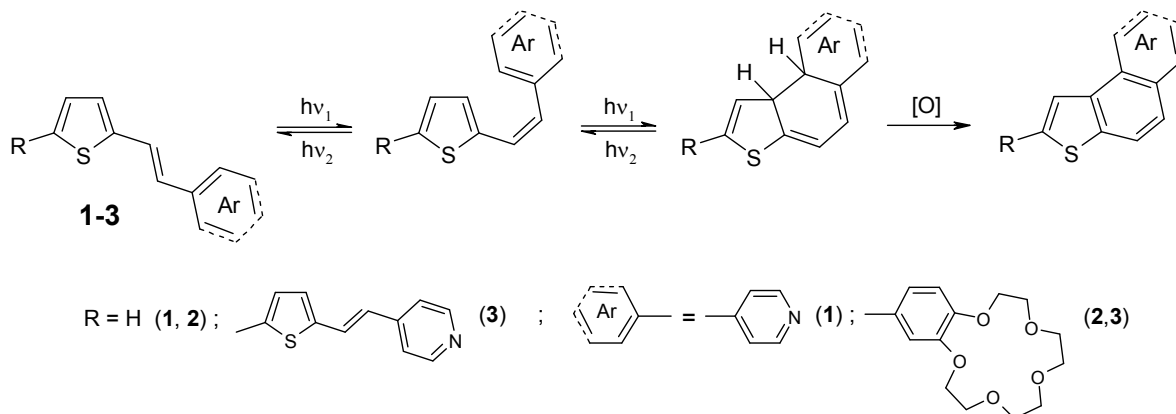
E-mail: [artemsitin@gmail.com](mailto:artemsitin@gmail.com)

Исследовано комплексообразование и фототрансформации производных 2-стирилтиофена **1-3**. В молекуле лиганда ионофорный фрагмент находится в сопряжении с хромофорной частью, что приводит к оптическому отклику в спектрах поглощения при добавлении катионов металлов. Двойная С=C связь - «антенна», способная улавливать кванты света - обуславливает протекание фотореакций.



Методом оптической спектроскопии исследовано комплексообразование **1-3** с катионами  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ . Показано, что добавление перхлоратов металлов к ацетонитрильным растворам лигандов приводит к изменению их оптических характеристик. По данным спектрофотометрического титрования определены состав и константы стабильности образующихся комплексов.

Показано, что фотолиз ацетонитрильных растворов производных 2-стирилтиофенов **1-3** в присутствии кислорода воздуха приводит к протеканию реакции фотоциклизации. Данная реакция протекает в несколько стадий. В начале происходит *транс-цис*-фотоизомеризация исходного соединения, затем протекает электроциклическая реакция **1-3** в соответствующее дигидропроизводное, которое затем окисляется кислородом воздуха.



Проанализировано влияние структуры исходных соединений, условия проведения фотолиза, присутствие солей металлов на протекание фотоциклизации.

Изученная реакция может рассматриваться как препаративный метод синтеза новых гетероароматических соединений, включая краунсодержащие.

<sup>38</sup> Тезисы доклада основаны на материалах исследований, проведенных в рамках программы фундаментальных исследований Президиума РАН и проекта РФФИ.

<sup>39</sup> Автор выражает признательность сотрудникам ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН проф. Федоровой О.А., к.х.н. Федорову Ю.В. и к.х.н. Гулаковой Е.Н., а также к.х.н. Луковской Е.В. (МГУ им. М.В.Ломоносова) за помощь в проведении исследований.

## Адсорбционные свойства силохрома и иммобилизованных на его поверхности наночастиц золота

Стрелетова Т.А.

Студентка 5-го курса

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,  
г. Москва

[stanya095@gmail.com](mailto:stanya095@gmail.com)

Золото традиционно не использовалось в катализе, но в последнее время интерес к золотосодержащим катализаторам возрос, что связано с высокой селективностью ряда процессов, протекающих на наночастицах этого металла. Золото, иммобилизованное на поверхности твердых тел, используется в нанoeлектронике, медицине, гетерогенном катализе.

Методом обращенной газовой хроматографии изучены адсорбционные свойства силохрома, и силохрома поверхностно модифицированного наноразмерными частицами золота.

Наночастицы золота наносили на силохром модифицированный  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисиланом из водного раствора золотохлористоводородной кислоты, восстанавливали глюкозой и прокаливали при температуре 600 °С. В результате были получены образцы силохрома с содержанием золота 0,1 масс. %, 0,4 масс. % и 1 масс. %.

В качестве тестовых адсорбатов использовали: н-алканы (C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub>), н-алкены (C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>), C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> и полярные соединения: CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CN, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COOCH<sub>3</sub>, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O.

Для каждого адсорбата измеряли удельные удерживаемые объемы (V<sub>g</sub>, мл/г), при малых заполнениях поверхности сорбента. Из зависимости lnV<sub>g</sub> от 1/T для каждого адсорбата были рассчитаны теплоты адсорбции.

Из уравнения графика зависимости теплоты адсорбции от количества атомов углерода в молекуле углеводородов определяли вклад метиленовой группы в теплоту адсорбции на всех исследуемых поверхностях. Наибольший вклад метиленовой группы в адсорбцию как н-алканов, так и н-алкенов наблюдается на исходном силохроме – 7,37 и 8,38 кДж/моль, соответственно.

Для н-алканов, при нанесении на поверхность адсорбента 0,1 масс. % наночастиц золота, теплоты адсорбции углеводородов уменьшаются по сравнению с теплотами адсорбции на чистом носителе. С последующим увеличением процентного содержания нанесенного золота теплоты адсорбции растут.

По методу Гутмана из газохроматографических данных удерживания определены электронодонорные (K<sub>D</sub>) и электроноакцепторные (K<sub>A</sub>) свойства поверхности (табл. 1). Наблюдается заметное изменение свойств поверхности при модифицировании поверхности золотом.

Таблица 1. Электронодонорные (K<sub>D</sub>) и электроноакцепторные (K<sub>A</sub>) характеристики поверхности силохрома и силохрома, поверхностно модифицированного наноразмерными частицами золота

сорбент	K <sub>A</sub>	K <sub>D</sub> , кДж/моль
SiO <sub>2</sub>	4,11	5,66
SiO <sub>2</sub> /0,1% Au	3,89	5,63
SiO <sub>2</sub> /0,4% Au	3,92	4,64
SiO <sub>2</sub> /1% Au	4,03	3,3

Работа проводилась при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-03-00824).

# Кинетика процесса взаимодействия фторполимеров с переходными металлами на примере металлического вольфрама

Тарасов А.В.

Аспирант 2-го года обучения

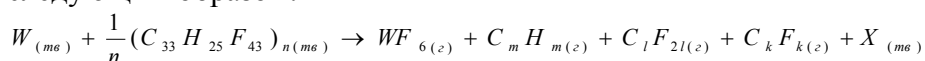
Институт общей и неорганической химии им. Курнакова РАН

tarassovandrey@gmail.com

На сегодняшний момент известно, что фторполимеры широко используются в качестве антикоррозионных покрытий металлов. К сожалению, большая часть работ, посвящённая вопросу описания реакций фторполимеров с металлами, носят чисто качественный характер и не дают ответы на вопросы о составе и количестве образующихся продуктах, и скорости реакций взаимодействия металлов с фторполимерами. Изучение реакции взаимодействия фторопластов с металлами позволит определить границы эксплуатации и оптимизировать условия получения металлических изделий с полимерным покрытием.

Методом ДСК, ТГ и МС изучались процессы, протекающие в результате взаимодействия сополимера тетрафторэтилена и винилиденфторида (Ф42) с металлическим вольфрамом. Показано, что основным продуктом взаимодействия является высший фторид вольфрама  $WF_6$ , а также оксофторид вольфрама  $WOF_4$ , который является продуктом гидролиза  $WF_6$ , за счёт воды содержащейся в самом полимере. Также при взаимодействии наблюдается частичная деструкция полимера и в масс-спектре газовой фазы над исследуемой системой появляются сигналы соответствующие низкомолекулярным углеводородам и фторуглеводородам ( $C_nF_{2n}$ ,  $C_nF_n$ ,  $C_nH_n$ ).

Процесс взаимодействия является как минимум двустадийным, о чем свидетельствует наличие на ТГ кривой двух явно выраженных ступеней (рис.1а). Метод ТГ описывает кинетику целого набора реакций, как образования фторида металла, так и образование летучих углеводородов и фторуглеводородов. Схематично описываемый процесс можно представить следующим образом:



Высокотемпературная масс-спектрометрия позволила получить кинетические зависимости для процесса образования гексафторида вольфрама в системах W-Ф42 и  $WO_{3-x}$ -Ф42 (рис.1б). Наилучшим образом кривые описываются уравнением Проута-Томпкинса. Были определены кинетические параметры для процесса фторирования для степени превращения 0.2-0.8 и для всей кинетической области превращений.

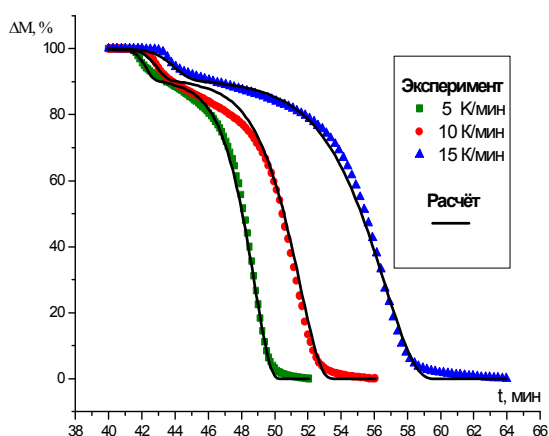


Рисунок 1.

ТГ кривые системы W-Ф42 при разных скоростях нагрева

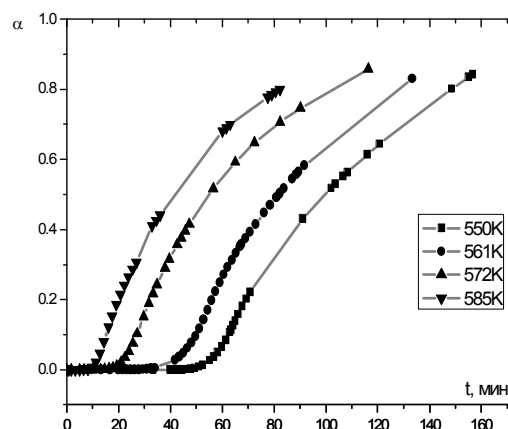


Рисунок 2.

Кинетические кривые образования  $WF_6$

<sup>1</sup>Автор выражает благодарность д.х.н. Алиханяну А.С. и к.х.н. Архангельскому И.В.

## Неэмпирический расчет энтальпии образования селенорганических соединений

Токарев К.Л.

Студент

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

E-mail: tokarev\_konstantin@list.ru

Для построения термодинамической модели термолитиза металлохалькогенидных комплексов и определения на ее основе оптимальных условий получения пленок с требуемыми механическими и полупроводниковыми свойствами нужны значения термодинамических функций всех компонентов рассматриваемой системы в газовой фазе. Однако, получение экспериментальных термодинамических данных для халькогенорганических соединений представляет собой сложную задачу из-за их недостаточной устойчивости в газовой фазе, а экспериментальное определение термодинамических функций для интермедиатов, образующихся при термолитизе, вообще не представляется возможным. Поэтому возникает потребность в теоретическом предсказании термодинамических функций халькогенорганических соединений. Целью данной работы было теоретическое моделирование равновесной геометрической конфигурации, частот нормальных колебаний и энтальпий образования молекул диметилселенида  $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$  и диметилдиселенида  $(\text{CH}_3)_2\text{Se}_2$ .

Для описания основной части атома Se были выбраны релятивистские псевдопотенциалы CRENBS (включает 28 внутренних электронов) и CRENBL (18 внутренних электронов). Для описания внешних (валентных) электронных оболочек были использованы оригинальные базисные наборы, дополненные диффузными и поляризационными функциями *s*-, *p*-, *d*- и *f*- типа. Для описания атомов C и H были использованы базисные наборы 6-31G\*\*, 6-31++G\*\*, 6-311G\*\*, 6-311++G\*\*, cc-pVTZ и aug-cc-pVTZ. Расчеты были осуществлены в приближении теории возмущений Меллера-Плессе 2–4 порядков (MP $n$ , где  $n=2-4$ ), а также метод CCSD(T) и комбинированный метод CR-CCL, использующий формализм уравнений движения. Для сравнения проведены расчеты с использованием приближения функционала плотности.

На первом этапе исследования был проведен выбор оптимального приближения и базисного набора для расчета. Для этой цели были проведены расчеты  $R_e$ ,  $\omega_e$  и  $D_0$  двухатомных молекул  $\text{Se}_2$ ,  $\text{C}_2$  и  $\text{H}_2$ , с помощью которых оценено влияние погрешностей, вносимых в полученные результаты использованием конечного базисного набора, неполнотой учета электронной корреляции и релятивистских эффектов. Экспериментальные значения  $D_0$  для  $\text{H}_2$  и  $\text{Se}_2$  в приближениях MP4 и CCSD(T) вычислены с точностью до 5–10 кДж·моль<sup>-1</sup>, при этом для молекулы  $\text{Se}_2$  такой точности удается добиться только с учетом поправки на спин-орбитальное взаимодействие. Для молекулы  $\text{C}_2$  ни одна из использованных комбинаций базисного набора и квантовохимического метода не позволила оценить  $D_0$  с ошибкой менее 20 кДж·моль<sup>-1</sup>.

На втором этапе были рассчитаны геометрические параметры, частоты нормальных колебаний и энтальпии образования простейшие халькогенорганические соединения  $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{Se}_2$ . Для всех молекул (кроме  $\text{C}_2$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{Se}_2$ ) экспериментальные параметры равновесной геометрии воспроизведены с точностью до 0.004 Å. Для молекулы  $(\text{CH}_3)_2\text{Se}_2$  большее расхождение расчетов с экспериментом может быть объяснено низким качеством электронографического эксперимента.

По мере улучшения учета электронной корреляции и расширения базисного набора энтальпии образования молекул  $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{Se}_2$ , рассчитанные по методу атомизации, монотонно приближаются к экспериментальным. Тем не менее, даже в приближениях MP4 и CCSD(T) рассчитанные значения существенно завышены и коррелируют с ошибкой расчета  $D_0$  молекулы  $\text{C}_2$ . Однако, данная ошибка в значительной степени компенсируется при использовании метода изодесмических реакций.

**Исследование электрохимических процессов на межфазной границе Li/электролит с целью минимизации побочных реакций разложения растворителя в процессе эксплуатации литиевых источников тока**

**Тулибаева Г.З.<sup>40</sup>**

*Аспирант*

*Институт проблем химической физики РАН, г.Черноголовка, Россия*

*E-mail: galia@icp.ac.ru*

Литиевые аккумуляторы являются весьма перспективными химическими источниками тока. Но существует ряд причин ухудшения межфазной границы Li/электролит. При циклировании в органических электролитах возможны побочные реакции коррозии металлического лития и разложения электролита с выделением газообразных продуктов, что может привести к разбуханию, разгерметизации источника тока и даже к взрыву. Кроме того, на поверхности Li-электрода возможно дендритообразование, которое может привести к короткому замыканию.

Для защиты литиевого электрода предложено покрытие из тонкого слоя  $\text{Li}_3\text{N}$ , который является ионным проводником. Поверхность Li-электрода обрабатывали газообразным азотом высокой чистоты в течение 2-4 часов при 100 °С. В качестве второго модификатора границы с литием предложено использовать 15-краун-5, который вводили в состав электролита. Для изучения побочных реакций разложения электролита использовали 1М раствор  $\text{LiClO}_4$  в  $\gamma$ -бутиролактоне (ГБЛ).

Процесс газовой выделения изучали в жидкостной 3-х электродной ячейке в термостатируемом режиме (20°C), при плотностях тока 0,5; 1,0; 1,5 и 2,0  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . В качестве рабочего электрода использовали Li или Li, модифицированный  $\text{Li}_3\text{N}$ , электрод сравнения – хлорсеребряный, противоэлектрод – Pt. Содержание и состав углеводородных газов, выделяющихся при разложении электролита, анализировали с помощью газового хроматографа «Биохром».

Найдено, что данный электролит при плотностях тока 0,5 и 1,0  $\text{mA}/\text{cm}^2$  на чистом литиевом электроде не разлагается, а при 1,5 и 2,0  $\text{mA}/\text{cm}^2$  (режим перезаряда) выделяются 5 газообразных углеводородов:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ . При замене литиевого анода на Li, обработанный азотом, этот электролит не разлагается даже при увеличении плотности тока до 2,0  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , что говорит о положительном влиянии слоя  $\text{Li}_3\text{N}$ , который является в данном случае защитным покрытием для металлического лития.

Для исследования влияния 15-краун-5 на протекание побочных реакций разложения электролита были проведены аналогичные эксперименты при плотностях тока от 0,5 до 2,0  $\text{mA}/\text{cm}^2$  при добавке 2 мас.% краун-эфира в 1М  $\text{LiClO}_4$  в ГБЛ. Газовыделение ни в одном эксперименте не наблюдалось.

Было проведено теоретическое изучение полученного эффекта в присутствии 15-краун-5, а именно, квантово-химическое моделирование взаимодействия молекул краун-эфира с  $\text{Li}^+$  в объеме электролита и на поверхности Li-анода.

Найдено, что влияние краун-эфира на перенос ионов лития заключается в следующем. Ион лития переходит из окружения молекул  $\gamma$ -бутиролактона в полость 15-краун-5. Затем данный комплекс хемосорбируется на поверхности Li-анода. При переносе дополнительных электронов краун-эфир уходит в объем электролита, а новый атом Li с низким координационным числом присоединяется к решетке металлического лития в более выгодной позиции.

Таким образом, в присутствии 15-краун-5 не происходит прямого контакта молекул растворителя с поверхностью литиевого электрода, что предотвращает побочные реакции разложения ГБЛ с выделением газообразных продуктов.

---

<sup>40</sup> Автор выражает признательность научным сотрудникам к.х.н. Петровой Г.Н. и к.х.н. Шуваловой Н.И. за помощь в постановке эксперимента.

## Первапорационное разделение вода/спирт на мембранах с цеолитом NaA<sup>41</sup>

**Федосов Д.А., Наширбаев А.А.**

*аспирант, студент химического факультета*

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия*

*E-mail: dfedosov@phys.chem.msu.ru*

Метод первапорации разрабатывался как альтернативная технология хорошо освоенным, но недостаточно эффективным способом разделения жидких компонентов, образующих азеотропные смеси, имеющих близкие температуры кипения или легко разлагающихся при нагреве. Он совмещает в себе процессы селективного транспорта вещества через мембрану и испарения после нее за счет пониженного давления. Создание мембран с высокими сепарационными характеристиками позволило в последнее время успешно внедрить первапорационную технологию в циклы таких многотоннажных процессов, как получение МТБЭ [1] и биоэтанола [2].

На практике для разделения азеотропной смеси вода/органическое соединение используют гидрофильные полимерные мембраны. Однако показано, что наиболее эффективными по пропускной способности и селективности в данном процессе являются неорганические мембраны с микропористым цеолитом NaA [2]. Высокие показатели обусловлены сильной гидрофильной природой материала и специфическим размером пор цеолита NaA, составляющим 0,4 нм, что больше диаметра молекул воды, но меньше диаметра большинства органических молекул.

В данной работе был получен принципиально новый композитный материал с цеолитным слоем NaA на гибкой металлокерамической подложке. Такой материал превосходит существующие аналоги на алюмооксидных носителях по прочности, отношению полезной площади к общему объему и имеет меньшую стоимость. Его сепарационные свойства были исследованы в серии первапорационных тестов по разделению смесей вода/спирт (рис. 1). С увеличением размера молекулы спирта

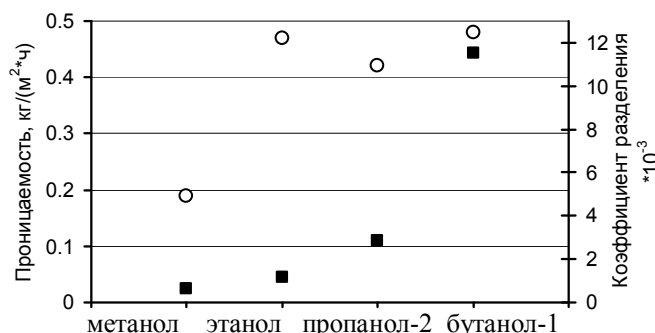


Рис. 1. Сравнение проницаемостей (○) и коэффициентов разделения (■) мембраны с цеолитом NaA для водно-спиртовых смесей.

происходит рост коэффициента разделения, определяемого как  $\frac{x_p/(1-x_p)}{x_f/(1-x_f)}$ , где  $x_{p(f)}$  - массовая доля воды в пермеате (основном потоке). Этот результат указывает на реализацию механизма молекулярной фильтрации, что, в свою очередь, свидетельствует о высоком качестве цеолитного слоя мембраны. При этом проницаемость мембраны изменяется лишь в незначительной степени и определяется диффузией молекул

воды.

Таким образом, разработанный нами мембранный материал действительно обладает высокими параметрами разделения вода/спирт и может эффективно применяться для абсолютирования органических соединений.

1. Ravanchi, M.T. (2009) Application of membrane separation process in petrochemical industry: a review // *Desalination*, №235, p. 199-244.
2. Morigami, Y. (2001) The first large-scale pervaporation plant using tubular-type module with zeolite NaA membrane. // *Separation and Purification Technology*, №25, p. 251-260.

<sup>41</sup> Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 08-08-00811-а и персонального гранта компании Carl Zeiss.



## Новые электродные системы для регистрации биомолекул

Федотова Ольга Сергеевна, Вагин Михаил Юрьевич

студентка

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,  
Москва, Россия

E-mail: [verdelet-nord@mail.ru](mailto:verdelet-nord@mail.ru)

В настоящее время одной из важных задач химического анализа является определение биомолекул. Наиболее перспективные методы определения основаны на специфических взаимодействиях, в которые вступают биомолекулы. Однако существует необходимость развития методов с прямой, т.е. не требующей метки регистрацией таких взаимодействий. С позиции простоты использования и стоимости оборудования наиболее перспективными являются электрохимические методы анализа. Тем не менее, их применение в подобных системах в настоящее время ограничено в основном из-за низкой чувствительности, что требует их дальнейшего развития.

В настоящей работе был предложен способ обнаружения биомолекул путем регистрации их аффинных взаимодействий на системе нано-электродов. Для этого поверхность золотого электрода была модифицирована путем адсорбции белка А и с помощью электрохимической полимеризации покрыта непроводящей пленкой полимера. Дальнейшее удаление белка А приводит к образованию пор, размер которых соответствует размеру глобул белка. Таким образом, была получена система нано-электродов с единым контактом. Далее была проведена модификация полученной системы аптамером и регистрация его аффинного взаимодействия с определяемыми биомолекулами. Показано, что в случае использования планарного электрода величина отклика заметно меньше, нежели в случае системы нано-электродов, что говорит о большей чувствительности метода.

Таким образом, впервые была предложена весьма перспективная в области аналитической биохимии система с массивом нано-электродов, которая, в зависимости от дальнейших модификаций, может быть использована для определения широкого спектра биомолекул.

Также в данной работе было проведено исследование свойств электродов, модифицированных тонкими жидкими пленками органической жидкости и растворенного в ней редокс-активного вещества – динафтаलोцианинового комплекса эрбия. При приложении потенциала к электроду редокс-активное вещество претерпевает реакции с изменением заряда, что ведет к зарядению изначально нейтральной пленки и переносу иона фонового электролита через границу вода/органическая жидкость.

Известно [1], что процесс переноса зависит от природы ионов фонового электролита: более гидрофобные ионы переносятся при меньших потенциалах, нежели гидрофильные. Исследована зависимость переноса ионов от концентрации фонового электролита. Показано, что увеличение содержания ионов способствует уменьшению энергии переноса заряда.

Данная электродная система, как было показано в нашей лаборатории, может быть эффективно использована для регистрации биомолекул.

### Литература:

[1] R.Gulaboski, V.Mirceski, C.Pereira, M. Natalia D. S. Cordeiro, A.Silva, F.Quentel, M.L'Her, M. Lovric *A Comparative Study of the Anion Transfer Kinetics Across a Water/Nitrobenzene Interface by Means of Electrochemical Impedance Spectroscopy and Square-Wave Voltammetry at Thin Organic Film-Modified Electrodes // Langmuir* 2006, V. 22, pp. 3404-3412.

## Обращенная газовая хроматография на Ag, иммобилизованном на SiO<sub>2</sub>.

Хрящикова Д.Н.

Студентка 5 курса

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,  
г. Москва, [dashynchik61@gmail.com](mailto:dashynchik61@gmail.com)

Наночастицы серебра являются эффективными катализаторами химических и фотохимических процессов. Материалы с наночастицами серебра могут использоваться для изготовления фильтров, обладающих повышенной бактерицидной активностью и в качестве модифицирующих добавок к различным жидкофазным и порошкообразным материалам. Разработка простых методик синтеза наночастиц серебра и их исследование физико-химическими методами открывает новые возможности по реализации их уникальных свойств.

В работе методом обращенной газовой хроматографии исследованы адсорбционные свойства SiO<sub>2</sub> марки CX - 1 (Суд 21 м<sup>2</sup>/г), модифицированного 1% серебра.

Иммобилизация серебра осуществлялась несколькими способами: 1) нанесение на поверхность силохрома аммиачного комплекса серебра (образец № 2 Ag<sup>+</sup>); и 2) дальнейшее восстановление серебра с использованием глюкозы (образец № 3 Ag<sup>0</sup>); 3) создание на поверхности силохрома, предварительно модифицированного 3-аминопропилтриэтоксисиланом, комплекса нитрата серебра с аминопропильными группами (образец № 4 Ag<sup>0</sup>).

Газохроматографически измерены удерживаемые объемы *нормальных* алкенов (C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>) и алканов (C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub>) на поверхности силохрома (исходного и модифицированного серебром), и рассмотрена зависимость удерживания от условий иммобилизации серебра.

Из зависимости логарифмов удерживаемых объемов от числа атомов углерода в молекуле углеводородов определены вклады в удерживание метиленовых групп *нормальных* алканов и алкенов (табл. 1). На силохроме с невосстановленным Ag<sup>+</sup> (№ 2) вклад в удерживание CH<sub>2</sub> – групп *n*-алкенов возрастает, а на остальных образцах - уменьшается, по сравнению с исходным носителем. Для *n*-алканов самый большой вклад CH<sub>2</sub> – групп в удерживание наблюдается на исходном силохроме.

Таблица 1. Уравнения прямых  $\text{Ln}V_g = A n_c + B$  из графиков зависимостей логарифма удерживаемого объема от числа атомов углерода в молекуле углеводорода

Адсорбаты	Образцы			
	№1 CX-1	№2 Ag <sup>+</sup> /CX-1	№3 Ag <sup>0</sup> /CX-1	№4 Ag <sup>0</sup> /амин. CX-1
<i>n</i> -алкены	1,19n <sub>c</sub> – 4.33	1.34n <sub>c</sub> – 3.12	1.14n <sub>c</sub> – 5.43	0.75n <sub>c</sub> – 3.51
<i>n</i> -алканы	1,01n <sub>c</sub> – 4.06	0.73n <sub>c</sub> – 3.49	0.59n <sub>c</sub> – 2.81	0.82n <sub>c</sub> – 3.77

В зависимости от условий иммобилизации серебра на силохроме изменяется разность в удерживании *нормальных* алкенов и алканов что соответствует селективности ( $\alpha$ ) сорбции этих углеводородов на исследованных сорбентах (табл. 2).

Таблица 2. Значения селективности  $\alpha$  (отношение V<sub>g</sub> *n*-алкена к *n*-алкану) для изученных адсорбентов при 100°C

Адсорбаты	Образцы			
	№1 CX-1	№2 Ag <sup>+</sup> /CX-1	№3 Ag <sup>0</sup> /CX-1	№4 Ag <sup>0</sup> /амин. CX-1
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> / <i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	1.7	34.0	2,0	0.8
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> / <i>n</i> -C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	1.8	101.7	2.3	0.8
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> / <i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	1.9	-	-	0.3

Работа проводилась при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-03-00824).

**Перспективы использования растворов тетрафторобората тетраэтиламмония в ацетонитриле и углеродного нанопористого материала для улучшения эксплуатационных характеристик электрохимического двухслойного суперконденсатора**

**Чабан В.В.**

*аспирант*

*Харьковский национальный университет, химический факультет, Харьков, Украина*

*vvchaban@gmail.com, skype: vvchaban*

Конструирование суперконденсаторов (также называемых ультраконденсаторами или ионисторами) представляет собой весьма бурно развивающуюся область энергетики, ориентированную в первую очередь на обеспечение питания портативных устройств. Одним из способов повышения эксплуатационных характеристик электрохимического двухслойного суперконденсатора является использование углеродных нанотрубок (нановолокна, углеродные порошки) в качестве одного из материалов, составляющих электроды последнего. В данном случае увеличение емкости прибора происходит за счет увеличения внутренней эффективной площади электрода, которая способна достигать значений порядка  $2\ 500\ \text{м}^2/\text{г}$ . В качестве перспективной электролитной системы в нашем исследовании рассматривается высококонцентрированный раствор тетрафторобората тетраэтиламмония в ацетонитриле. Преимуществом использования этой системы в суперконденсаторе является возможность достижения высокого напряжения.

В настоящей работе с помощью метода молекулярно-динамического моделирования изучены структурные и динамические свойства электролитного раствора, абсорбированного во внутренней полости углеродной наноразмерной поры. В качестве идеальной модели углеродной нанопоры предложена многостенная углеродная нанотрубка. С использованием экспериментально измеренной плотности тетрафторобората тетраэтиламмония в ацетонитриле по уравнению Грина-Кубо рассчитаны коэффициенты самодиффузии растворенных ионов и молекул растворителя внутри многостенных нанотрубок с диаметрами от 1 до 3 нм для электролита нескольких концентраций. Расчет проведен с использованием авторского дополнения к программному пакету GROMACS [1], ориентированного на молекулярно-динамическое исследование молекулярных жидкостей и растворов в условиях пространственных ограничений<sup>1</sup>.

Показан характер влияния размера нанопоры и концентрации электролита на самодиффузию молекул и ионов в ее внутренней полости. Проанализированы особенности структуры ионной подсистемы и влияние углеродной нанопоры на ее строение. Представляемые данные могут быть использованы при проектировании электрохимических устройств на основе систем «углеродный нанопористый материал-неводный электролитный раствор».

**Литература**

1. Hess B., Kutzner C., van der Spoel D., Lindahl E. (2008) J. Chem. Theory Comput. 4 (3): 435-447.

## Коллоидно-химические свойства солей азолов, полученных из пальмового масла

Шестаков А.М.<sup>42</sup>

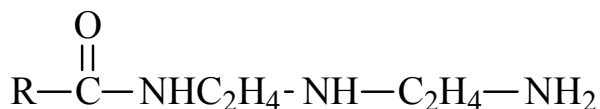
Студент

Московская государственная академия тонкой химической технологии имени

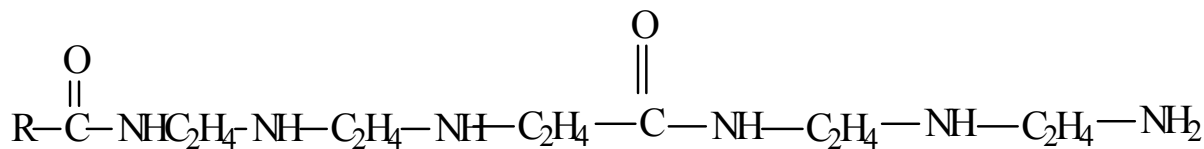
М.В.Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: alexej-85@mail.ru

Изучены коллоидно-химические свойства солей азолов, синтезированных из пальмового масла, которые являются почти вдвое более дешевыми продуктами, чем такие типичные катионные ПАВ как катамин АБ и цетилпиридинийгалогениды. Для того чтобы определить возможные области применения этих катионных ПАВ, были синтезированы азолы с различной длиной алкильной цепи и различным строением гидрофильной части молекулы. Общие формулы этих соединений приведены ниже:



где R= C<sub>18</sub> - C<sub>22</sub> (азол 1016А) и R= C<sub>16</sub> - C<sub>18</sub> (азол 1016В) и



где R= C<sub>16</sub> - C<sub>18</sub> (азол 1016D). Азолы были нейтрализованы соляной кислотой на 75% (рН=4).

По изотермам адсорбции были рассчитаны поверхностная активность, площадь, занимаемая молекулой ПАВ на границе водный раствор ПАВ/воздух и водный раствор ПАВ/толуол.

Показано, что увеличение длины углеводородного радикала в молекуле азола с C<sub>16</sub> до C<sub>22</sub> приводит на границе водный раствор ПАВ/воздух к возрастанию поверхностной активности в 3 раза, максимальной адсорбции в 5 раз и площадь, занимаемая молекулой ПАВ в поверхностном слое, уменьшается в 2,5 раза.

На границе водный раствор ПАВ/толуол с возрастанием длины углеводородного радикала в молекуле азола с C<sub>16</sub> до C<sub>22</sub> поверхностная активность возрастает в 1,5 раза, а максимальная адсорбция в 5 раз. Площадь, занимаемая молекулой ПАВ в поверхностном слое, уменьшается в 1,3 раза.

Полученные данные приводят к заключению о том, что на границе с воздухом и на границе с толуолом наиболее поверхностно-активным является соль азола 1016-А, а азол 1016-D характеризуется максимальной адсорбцией и на границе водный раствор ПАВ/воздух и на границе водный раствор ПАВ/толуол.

Следует отметить, что если по поверхностной активности на границе водный раствор ПАВ/воздух азолы разного строения различаются, то на границе водный раствор ПАВ/толуол значения поверхностной активности практически одинаковы.

Значения максимальной адсорбции на границе водный раствор ПАВ/толуол для всех изученных азолов много выше, чем на границе водный раствор ПАВ/воздух.

Сравнение поверхностной активности солей азолов с поверхностной активностью катамина АБ показало, что соли азолов являются более эффективными ПАВ, чем катамин АБ, поэтому могут быть использованы в качестве ПАВ, как при получении эмульсий, так и при гетерофазной полимеризации мономеров различной природы.

<sup>42</sup> Автор выражает признательность профессору, д.х.н. Грицковой И.А. за помощь в подготовке тезисов.

## Особенности распределения электронной плотности и электростатического потенциала в ван-дер-ваальсовых кристаллах

*Шишкина А.В.<sup>1</sup>, Сташ А.И.<sup>2</sup>, Цирельсон В.Г.<sup>1</sup>  
аспирант, ведущий научный сотрудник, профессор*

*<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, факультет  
естественных наук, Москва, Россия*

*<sup>2</sup>Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва,  
Россия*

*E-mail: shishkina.av@gmail.com*

Кристаллы тетраоксида диазота  $N_2O_4$  и трифторида хлора  $ClF_3$  относятся к соединениям, в которых молекулы удерживаются вместе ван-дер-ваальсовыми силами. Мы провели прецизионное экспериментальное рентгенодифракционное исследование ( $N_2O_4$ :  $T=100$  К;  $R = 0.014$ ,  $wR = 0.018$ ,  $S = 1.11$ ;  $ClF_3$ :  $T=153$  К;  $R = 0.024$ ,  $wR = 0.034$ ,  $S = 1.20$ ) и теоретический расчет ( $N_2O_4$ : B3LYP/cc-pVDZ;  $ClF_3$ : B3LYP/6-31G\*) этих кристаллов. Для понимания механизма молекулярного распознавания в кристаллах  $N_2O_4$  и  $ClF_3$  выполнены квантово-топологический анализ электронной плотности и локальных плотностей энергии. Построены трехмерные карты распределения лапласиана экспериментальной электронной плотности, на которые наложены линии межмолекулярного связывания, проявляющиеся в мостиках электронной плотности.

В  $N_2O_4$  обнаружены два симметрично-независимых межмолекулярных контакта типа  $O \cdots O$  длиной 3.114 и 3.094 Å, которые ответственны за взаимную ориентацию молекул в кристалле. Картина распределения лапласиана экспериментальной электронной плотности в  $N_2O_4$  показала, что области концентрации неподеленных электронных пар на атомах O «смотрят» на области пониженной электронной концентрации на атомах O в соседних молекулах. Это говорит о реализации молекулярной комплементарности по механизму Льюиса. Обнаружены мостики корреляционной энергии, понижающие локальную потенциальную энергию вдоль межмолекулярных контактов  $O \cdots O$ ; они визуализируют ван-дер-ваальсово взаимодействие и определяют наблюдаемую трехмерную архитектуру кристалла  $N_2O_4$ .

В  $ClF_3$  атом Cl имеет 8 межмолекулярных контактов, а каждый из атомов F связан с атомами других молекул 6 линиями связи. Анализ распределения лапласиана электронной плотности в кристалле  $ClF_3$  показал, что в случае атома Cl в образовании межмолекулярных взаимодействий реализуется механизм взаимодействия по Льюису, в то время как для атомов F характерно молекулярное распознавание по смешанным механизмам Льюиса и Ван-дер-Ваальса.

Анализ суперпозиции градиентных полей электронной плотности и электростатического потенциала выявил механизм ненаправленных электростатических внутри- и межмолекулярных взаимодействий - как в случае ковалентной связи, так для ван-дер-ваальсовых взаимодействий по типу закрытых оболочек. Так, в кристалле  $N_2O_4$  наблюдается перекрывание бассейна атома N в электронной плотности с бассейном атома O в электростатическом потенциале как для одной и той же молекулы, так и для соседних молекул. Аналогичная картина наблюдается и в случае атомов O, участвующих в образовании межмолекулярных ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Таким образом, электронная плотность, принадлежащая одному атому, находится в пределах электростатического притяжения к ядру соседнего атома в той же молекуле или в соседних молекулах. Это объясняет, почему атомы O соседних молекул, несущие отрицательный интегральный заряд, притягиваются друг к другу.

Работа поддержана РФФИ, грант 07-03-00702.

**Агрегационное поведение, каталитическая активность и защитное антикоррозионное действие водных систем полиэлектролит - катионное поверхностно-активное вещество**

**Юрина А.В.**

*Младший научный сотрудник*

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

*E-mail: yurina@iopc.knc.ru*

Исследованы агрегационные свойства и ингибирующая активность в отношении сероводородной и уголекислотной коррозии железа полиэлектролитов и катионных поверхностно-активных веществ (ПАВ). В качестве полиэлектролитов применяли водорастворимые полиэтиленимины (ПЭИ) с молекулярной массой 10000 и 25000, а также их алкилированные образцы, содержащие радикалы  $C_9H_{19}-C_{16}H_{33}$ . Для формирования полимер-коллоидных систем были использованы мономерные и димерные ПАВ, в том числе содержащие гидроксилалкильные фрагменты в головной группе.

Методами тензиометрии, кондуктометрии, динамического светорассеяния и потенциометрическим титрованием с помощью Vг-селективного электрода изучены мицеллообразующие свойства систем: определены величины критической концентрации ассоциации (ККА), степень связывания противоионов, размеры полимерных и смешанных агрегатов ( $R_{эф}$ , нм). Защитное антикоррозионное действие изучено гравиметрическим методом на образцах углеродистой стали в минерализованной воде. Определено бактерицидное действие некоторых образцов ПАВ и ПЭИ в отношении сульфатвосстанавливающих бактерий (СВБ).

Установлено, что наибольшую ингибирующую активность в отношении сероводородной коррозии проявляет цетилдиметил-(3-гидроксипропил)-аммоний бромид ( $Z=99\%$  при 10 мг/л). Резкое уменьшение ККМ в минерализованной среде (пластовая вода) даёт возможность предположить, что эти соединения работают как ингибиторы при концентрации выше ККМ. Показано, что защитное антикоррозионное действие и бактерицидная активность в отношении СВБ алкилированных ПЭИ нелинейно зависят от гидрофобности радикалов в макромолекуле и достигают максимума для ПЭИ, содержащего радикал  $C_{14}H_{29}$  ( $Z=90-99\%$  при 10-25 мг/л, СВБ 100мг/л).

Исследована каталитическая активность композиций ПЭИ-ПАВ в реакциях гидролиза эфиров кислот фосфора. Установлено, что в системах на основе алкилированного ПЭИ и катионных ПАВ, содержащих гидроксилалкильные фрагменты, каталитический эффект достаточно высок. Так, для системы ПЭИ-цетилметил-ди(гидроксиэтил)аммоний бромид при  $pH=9,0$  в реакциях гидролиза О-4-нитрофенил-О-этилхлорметилфосфоната наблюдается ускорение  $\sim 2000$  раз.