

Институт проблем химической физики РАН

ИПХФ

РАН

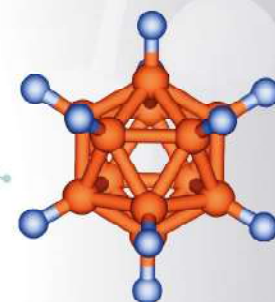
Центр компетенций НТИ  
по технологиям новых и мобильных  
источников энергии

# I Конференция с международным участием «Физическая химия в России и за рубежом: от квантовой химии до эксперимента»

Черноголовка  
17–19 июня 2019



СБОРНИК  
ТЕЗИСОВ



Молекулярная спектроскопия  
Элементарные реакции  
Комплексы  
Электрохимия  
Межзвездная среда  
Композиты  
**Физическая химия**  
Борогидриды  
Гетерогенный катализ  
Графен  
Функционал плотности  
Электронный транспорт  
Конформация  
Химическая связь  
Граничные условия  
Катодный материал  
Мембраны

Строение  
Изомеры  
Фуллерены  
Водород  
Ферменты  
Расчеты

АТОМЫ

Аккумуляторы  
Функционализация  
**Кластерное приближение**  
Кинетика химических реакций  
Изотопный обмен  
Анизотропия  
Окисление  
Активация  
Кластеры  
Анодный материал  
Молекулы  
Каркасные системы  
**Эксперимент**  
Кетоны  
Моделирование  
Металлохимия

Синтез  
Белки  
Спин  
Электродит

Ионный транспорт  
Органическая химия  
Восстановление

**Квантовая химия**  
Модификация

**РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК**

**Конференция проводится ИПХФ РАН:**

**Центром компетенций НТИ “Технологии новых и мобильных источников энергии”  
и  
Отделом функциональных материалов для химических источников энергии**

**1<sup>ая</sup> Конференция с международным участием  
“Физическая химия в России и за рубежом:  
от квантовой химии до эксперимента”**

17-19 июня 2019 года  
Черноголовка, Россия

**Книга тезисов**

**ПОДДЕРЖКА**

**Российский фонд фундаментальных исследований  
Научно-консалтинговый центр “Форум-СМ”**

## ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

УДК 544.18

ББК 91.9:2

К 65

### ПРЕДСЕДАТЕЛЬ:

Добровольский Ю.А. – проф., д.х.н., ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия  
(dobr@icp.ac.ru)

### СОПРЕДСЕДАТЕЛИ:

Зюбин А.С. – д.х.н., ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия

Мусаев Д.Г. – проф., университет Эмори, США

Мебель А.М. – проф., д.х.н., Международный университет Флориды, США

### ЧЛЕНЫ ОРГКОМИТЕТА:

Чаркин О.П. – проф., д.х.н., ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия

Багатурьянц А.А. – проф., д.х.н., центр фотохимии РАН, Москва, Россия

Боженко К.В. – проф., д.х.н., РУДН, Москва, Россия

Болдырев А.И. – проф., д.х.н., университет штата Юта, США

Долин С.П. – к.х.н., ИОНХ РАН, Москва, Россия

Зюбина Т.С. – д.х.н., ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия

Лужков В.И. – проф., д.х.н., ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия

Немухин А.В. – проф., д.х.н., хим. ф-т МГУ, Москва, Россия

Тарасов Б.П. – к.х.н., ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия

Шестаков А.Ф. – проф., д.х.н., ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия

### СЕКРЕТАРЬ:

Шмыглева Л.В. — к.х.н., ИПХФ РАН, Черноголовка (shmygleval@mail.ru)

**ISBN 978-5-4465-2339-9**

## Программа конференции

17 ИЮНЯ

### Секция 1. Моделирование биохимических систем и процессов в них (Б)

Ведущие: Добровольский Ю.А., Лужков В.Б.

8-00		Регистрация участников
9-00		ОТКРЫТИЕ КОНФЕРЕНЦИИ Вступительное слово: Добровольский Ю.А., Алдошин С.М. Паевский Алексей Сергеевич "Становление квантовой химии в России"
9-30	П-Б1	<b>Чаркин Олег Петрович</b> , Клименко Н.М. (ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия) <i>"DFT расчеты и экспериментальные исследования структуры и стабильности биологических и неорганических субнаноразмерных молекул и кластеров"</i>
10-05	П-Б2	Григоренко Б.Л., Поляков И.В., Хренова М.Г., <b>Немухин Александр Владимирович</b> (МГУ, ИБХФ РАН и ИНБИ РАН, Москва, Россия) <i>"Молекулярное моделирование флуоресцентных белков: от квантовой химии хромофоров до динамики макромолекул"</i>
10-40		Кофе-пауза
10-50	П-Б3	<b>Лужков Виктор Борисович</b> , Крапивин В.Б., Сень В.Д. (ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия; МГУ, Москва, Россия) <i>"Квантово-химические расчеты потенциалов одноэлектронного окисления нитроксильных радикалов в биологически активных молекулах"</i>
11-25	У-Б1	<b>Поляков Игорь Вадимович</b> , Григоренко Б.Л., Немухин А.В. (МГУ и ИБХФ, Москва, Россия) <i>"Моделирование структур и спектров флуоресцентных белков на основе бактериальных фитохромов"</i>
11-40	У-Б2	<b>Хренова Мария Григорьевна</b> , Кривицкая А.В., Цирельсон В.Г. (ИНБИ РАН, МГУ и РХТУ, Москва, Россия) <i>"Применение электронных дескрипторов межатомных взаимодействий для детализации механизмов ферментативных реакций"</i>

### Секция 2. Квантовая химия элементарных реакций (Э)

Ведущие: Мебель А.М., Тарасов Б.П.

11-55	П-Э1	<b>Мебель Александр Моисеевич</b> (Флоридский международный университет, Майами, США) <i>"Reaction mechanisms and rate constants of PAH growth in astrophysical environments"</i>
12-30	П-Э2	<b>Соломоник Виктор Геннадьевич</b> (НИИ Тик, Иваново, Россия) <i>"Молекулярная спектроскопия из первых принципов: проблемы и достижения"</i>
13-05		Обед
14-00	П-Э3	<b>Боженко Константин Викторович</b> , Болдырев А.И., Куличенко М.Б., Утеньшев А.Н. (ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия; Университет штата Юта, Логан, США) <i>"Квантово-химическое моделирование реакций внедрения в связь типа <math>MY_2 + H_2 \rightarrow MY_2H_2</math> (<math>M=C, Si, Al, B</math> и <math>Y=H, F, Cl</math>) и <math>MY^+ + H_2 \rightarrow MYH_2^+</math> (<math>M=C, Si</math> и <math>Y=H, F, Cl</math>)"</i>

14-35	П-Э4	<b>Болдырев Александр Иванович</b> (Университет штата Юта, Логан, США; ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия) <i>"Delocalized bonding in chemistry"</i>	
15-10	У-Э1	<b>Григорьев Федор Васильевич</b> , Сулимов В.Б., Тихонравов А.В. (МГУ, Москва, Россия) <i>"Молекулярно-динамическое моделирование напыления тонких пленок, состоящих из слоев с чередующейся плотностью"</i>	
15-25	У-Э2	<b>Ананьев Максим Васильевич</b> (ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург, Россия) <i>"Isotope exchange between components of the gas phase and oxides: theory and experiment"</i>	
15-40	У-Э3	<b>Фурсиков Павел Владимирович</b> , Чаркин О.П., Тарасов Б.П. (ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия) <i>"Водород-аккумулирующие наноразмерные материалы на основе магния и алюминия: поиск корреляции между экспериментом и расчетом"</i>	
15-55		Кофе-пауза	
16-05	У-Э4	<b>Рыкунов Алексей Александрович</b> , Емелин Д.А. (РФЯЦ – ВНИИТФ, Снежинск, Россия) <i>"Свойства гидридов плутония по данным теории функционала плотности"</i>	
16-20	У-Э5	<b>Наваркин Илья Сергеевич</b> , Смирнов А.Н., Соломоник В.Г. (ИГХТУ, Иваново, Россия) <i>"Эффекты электронной корреляции в молекулах тригалогенидов лантаноидов, обладающих множеством низколежащих возбужденных электронных состояний"</i>	
16-35	У-Э6	<b>Мальцев Алексей Павлович</b> , Чаркин О.П. (МГУ, Москва, Россия; ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия) <i>"Теоретическое моделирование реакций ступенчатого присоединения молекул H<sub>2</sub> к магниевым кластерам Mg<sub>18</sub> и Mg<sub>17</sub>Ni"</i>	
16-50	У-Э7	<b>Сабиров Денис Шамилевич</b> (ИНК УФИЦ РАН, Уфа, Россия) <i>"DFT исследование реакционной способности и поляризуемости фуллеренов и их производных"</i>	
17-05	С	Стендовая сессия. Секции 1 и 2 (краткие устные сообщения)	
18-00		Кофе-пауза	
18-10	Ш	Школа молодых ученых <b>Чаркин Олег Петрович</b> (ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия) <i>"DFT моделирование биоорганических молекул"</i>	Круглый стол “Дискуссионные вопросы квантовой химии”:  <b>Кочнев Валентин Константинович</b> (Москва, Россия) <i>"Расчёт атомных энергий с помощью электронного химического потенциала"</i>
18-55	Ш	Школа молодых ученых <b>Мусаев Джамаладдин Г.</b> (Университет Эмори, Атланта, США) <i>"Multi-disciplinary efforts toward novel catalysis design for the solar-to-chemical conversion and selective C-H functionalization"</i>	<b>Шека Елена Федоровна</b> (РУДН, Москва, Россия) <i>"Spin delocalized topochemistry of sp<sup>2</sup> nanocarbons"</i>
20-00		Приветственный фуршет	

**18 ИЮНЯ**

**Секция 3. Строение и превращение органических молекул (О)**

Ведущие: Мусаев Д.Г., Шестаков Г.Ф.

9-00	П-О1	<b>Мусаев Джамаладин Г.</b> (Университет Эмори, Атланта, США) <i>“Multi-disciplinary efforts toward catalyst design: insight into the C-H functionalization jungle”</i>
9-35	У-О1	<b>Витковская Надежда Моисеевна</b> , Орел В.Б., Кобычев В.Б., Бобков А.С., Трофимов Б.А. (ИГУ и ИрИХ СО РАН, Иркутск, Россия) <i>“Новые реакции ацетилена и их продукты: квантовая химия и эксперимент”</i>
9-50	У-О2	<b>Орел Владимир Борисович</b> , Абсалямов Д.З., Витковская Н.М. (ИГУ, Иркутск, Россия) <i>“Механизмы реакций винилирования и этинилирования кетиминов и гидразонов фенилацетиленом в суперосновных средах: квантовохимическое исследование”</i>
10-05	У-О3	<b>Шестаков Александр Федорович</b> (ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия) <i>“Structure and reactivity of fullerene-nitrogen complexes of alkali metals”</i>
10-20	У-О4	Рыбаков А.А., Брюханов И.А., <b>Ларин Александр Владимирович</b> , Тодорова С., Жидомиров Г.М. (МГУ, ИМАШ РАН, Москва, Россия; Институт катализа БАН, София, Болгария; ИК СО РАН, Новосибирск, Россия) <i>“Reduced model of Pd slabs grown over different oxides for methane oxidation: modeling O diffusion in Pd for PdO regeneration”</i>
10-35	У-О5	<b>Батаев Вадим Альбертович</b> , Пупышев В.И., Годунов И.А. (МГУ, Москва, Россия) <i>“Сложный характер внутреннего вращения в некоторых ароматических и гетероциклических молекулах”</i>
10-50		Кофе-пауза
11-05	У-О6	<b>Емельянова Нина Сергеевна</b> , Покидова Т.С. (ИПХФ РАН Черноголовка, МГУ, Россия) <i>“Квантово-химическое моделирование реакций согласованного распада циклов”</i>
11-20	У-О7	Levina E.O., Chernyshov I.Y., Voronin A.P., Alekseiko A.N., Stash A.I., <b>Венер Михаил Владимирович</b> (МФТИ, Долгопрудный, Россия; ИОНХ РАН, Москва, Россия; ИХР РАН, Иваново, Россия; ДВФУ, Владивосток, Россия; НИФХИ, Москва, Россия) <i>“Solving the enigma of weak fluorine contacts in solid state: a periodic DFT study of fluorinated organic crystals”</i>
11-35	У-О8	<b>Жигулин Григорий Юрьевич</b> , Каткова М.А., Кетков С.Ю. (ИМХ РАН, Нижний Новгород, Россия) <i>“A novel <math>\alpha</math>-aminohydroximate Sr(II)-Cu(II) 15-metallacrown-5: DFT investigation of electronic structure and stability in water solution”</i>
11-50	С	Стендовая сессия. Секции 3 и 4 (краткие устные сообщения)
13-15		Обед
14-15	Ш	Школа молодых ученых <b>Болдырев Александр Иванович</b> (Университет штата Юта, Логан, США; ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия) <i>“Множественная ароматичность, множественная антиароматичность и конфликтная ароматичность в химии”</i>

15-00	Ш	Школа молодых ученых <b>Мебель Александр Моисеевич</b> (Флоридский международный университет, Майами, США) <i>"Механизмы роста полициклических ароматических углеводородов"</i>
16-00		Экскурсия

## 19 ИЮНЯ

### Секция 4. Квантово-химические расчеты и экспериментальные данные в исследовании электрохимических процессов (ЭХ)

Ведущие: Зюбин А.С., Назмутдинов Р.Р.

9-00	П-ЭХ1	<b>Зюбин Александр Сергеевич</b> , Зюбина Т.С., Добровольский Ю.А. (ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия) <i>"Квантово-химическое моделирование анодных материалов на основе кремния для литий-ионных источников тока"</i>
9-35	У-ЭХ1	<b>Назмутдинов Ренат Равильевич</b> , Шермухамедов С.А., Бронштейн М.Д., Зинкичева Т.Т., Глухов Д.В.. (КНИТУ, Казань, Россия) <i>"Molecular modelling of electron transfer in nanoscale: new insights and old challenges"</i>
9-50	У-ЭХ2	<b>Кисленко Виталий Александрович</b> , Кисленко С.А. (МФТИ, Долгопрудный, Россия; ОИВТ РАН, Москва, Россия) <i>"Влияние дефектов базальной поверхности графена на скорость гетерогенного переноса электрона"</i>
10-05	У-ЭХ3	<b>Филимоненков Иван Сергеевич</b> , Истомина С.Я., Антипов Е.В., Цирлина Г.Ф., Савинова Е.Р. (МГУ, Москва, Россия; ICPEES, Strasbourg, France) <i>"Электрокатализ кислородных реакций на Mn,Co-содержащих перовскитах: что является активными центрами?"</i>
10-20	У-ЭХ4	<b>Лепешкин Сергей Владимирович</b> , Батулин В.С. (Сколтех, ФИАН, Москва, Россия) <i>"New method for variable-composition cluster structure prediction. Application to Si<sub>n</sub>O<sub>m</sub> clusters (1 ≤ n ≤ 15, 0 ≤ m ≤ 20)"</i>
10-35	У-ЭХ5	<b>Бушланова Наталья Александровна</b> , Батулин В.С., Лепешкин С.В., Успенский Ю.А., Асланов Л.А., Захаров В.Н., Кудрявцев И.К. (МФТИ, Долгопрудный, Россия; ФИАН, Сколтех и МГУ, Москва, Россия) <i>"Термодинамические и электронные свойства кластеров Si<sub>n</sub>H<sub>2m</sub> вблизи перехода аморфное - кристаллическое состояние"</i>
10-50		Кофе-пауза
11-00	У-ЭХ6	<b>Гильдина Анна Руслановна</b> , Мебель А.М., Аязов В.Н. (Самарский университет, ФИАН, Москва, Россия; Международный Университет Флориды, Майами, Флорида, США) <i>"Константы скорости и коэффициенты ветвления для реакции взаимодействия инденила C<sub>9</sub>H<sub>7</sub> и молекулярного кислорода O<sub>2</sub>"</i>
11-15	У-ЭХ7	<b>Манжос Роман Алексеевич</b> , Коткин А.С., Кочергин В.К., Кривенко А.Г. (ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия; МГУ, Москва, Россия) <i>"Восстановление кислорода на малослойных графеновых структурах, полученных плазмоэлектрохимическим расщеплением графита"</i>

11-30	У-ЭХ8	<b>Павлов Сергей Владимирович</b> , Кисленко С.А. (Сколтех, ОИВТ РАН и МФТИ, Москва, Россия) <i>"Исследование влияния края графена на кинетику внешнесферного переноса электрона на молекулу кислорода"</i>
11-45	Ш	Школа молодых ученых <b>Соломоник Виктор Геннадьевич</b> (НИИ ТиК, Иваново, Россия) <i>"Методы и задачи квантовой химии в молекулярной спектроскопии"</i>
12-30		Обед
13-30		Экскурсия в ИПХФ
15-00	Ш	Школа молодых ученых <b>Немухин Александр Владимирович</b> (МГУ, ИБХФ РАН и ИНБИ РАН, Москва, Россия) <i>"Компьютерное моделирование биомолекулярных реакций"</i>
15-45	Ш	Школа молодых ученых <b>Лужков Виктор Борисович</b> (ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия) <i>"Исследования связывания белков и биологически-активных соединений методом молекулярной динамики"</i>
16-30		Кофе-пауза
16-40		Семинар по программному обеспечению <b>Schrödinger</b>
17-40		ЗАКРЫТИЕ КОНФЕРЕНЦИИ Добровольский Ю.А., Чаркин О.П.
19-00		Банкет, посвященный юбилею проф., д.х.н. Чаркина О.П.



## СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

### Секция 1. “Моделирование биохимических систем и процессов в них”

- С-Б1. **Капуста Дмитрий Павлович**, Брехов А.Т., Метелешко Ю.И., Бабчук И.В., Хренова М.Г. (МГУ и ИНБИ РАН, Москва, Россия)  
*“Разработка интерфейса для расчетов методом молекулярной динамики с потенциалами КМ/ММ”*
- С-Б2. **Кулакова Анна Михайловна**, Григоренко Б.Л., Миронов В.А., Хренова М.Г. (МГУ, ИБХФ РАН и ИНБИ РАН, Москва, Россия)  
*“Молекулярное моделирование ковалентного связывания биливердина в белке *tiRFP670*”*
- С-Б3. **Левина Елена Олеговна**, Хренова М.Г., Астахов А.А., Цирельсон В.Г. (МФТИ, Долгопрудный, Россия; ИНБИ РАН, МГУ и РХТУ, Москва, Россия)  
*“Влияние электронной делокализации на процесс переноса протона лимитирующей стадии реакции гидролиза цефалоспоринов металло- $\beta$ -лактамазой”*
- С-Б4. **Метелешко Юлия Игоревна**, Немухин А.В., Хренова М.Г. (МГУ, ИБХФ РАН и ИНБИ РАН, Москва, Россия)  
*“Молекулярное моделирование новых форм белка *iLOV* с измененными спектральными свойствами”*

### Секция 2. “Квантовая химия элементарных реакций”

- С-Э1. **Акимов Александр Владимирович**, Корчагин Д.В., Ганюшевич Ю.С., Милуков В.А., Мисочко Е. Я. (ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия; ИОХ РАН, Казань, Россия)  
*“Спектроскопия ЭПР триплетных фосфиниденов – фосфорных аналогов карбенов”*
- С-Э2. **Арбузов Артем Андреевич**, Володин А.А., Тарасов Б.П. (ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия)  
*“Синтез и исследование трехмерных углерод-графеновых структур”*
- С-Э3. **Васильев Олег Александрович**, Соломоник В.Г. (ИГХТУ, Иваново, Россия)  
*“Ab initio построение модельных гамильтонианов, описывающих эффекты Яна–Теллера в молекуле тетрафторида ванадия”*
- С-Э4. **Володин Алексей Александрович**, Фурсиков П.В., Тарасов Б.П. (ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия)  
*“Моделирование изотерм сорбции-десорбции в системах сплав–водород по данным электрохимических измерений”*
- С-Э5. **Гожикова Инна Олеговна**, Шестаков А.Ф. (ИПХФ РАН и ИФАВ РАН, Черноголовка, Россия)  
*“Квантово-химическое моделирование оптимального строения наноуглеродных адсорбентов метана из графеновых листов”*
- С-Э6. **Григорьев Федор Васильевич**, Сулимов В.Б. (МГУ и ООО «Димонта», Москва, Россия)  
*“Расчет свободной энергии гидратации молекул в рамках классической континуальной модели”*
- С-Э7. **Евсеев Михаил Михайлович**, Башкиров Е.К., Мебель А.М. (Самарский университет, Самара, Россия; Международный университет Флориды, Майами, США)  
*“Механизмы образования фенантрена и антрацена при взаимодействии винилацетилена с нафталиновыми радикалами”*

- С-Э8. **Коротченко Александр Сергеевич**, Башкиров Е.К., Мебель А.М. (Самарский университет, Самара, Россия; Международный университет Флориды, Майами, США)  
*“Механизмы образования изохинолина при взаимодействии винилацетилена с радикалом пиридина”*
- С-Э9. **Кочетов Николай Евгеньевич**, Акимов А.В., Корчагин Д.В., Юрьева Е.А., Nehr Korn J., Holldack K., Schnegg A., Алдошин С.М. (МГУ, Москва, Россия; ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия; National High Magnetic Field Laboratory & Florida State University, Таллахасси, США; Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, Берлин, Германия; MPI for Chemical Energy Conversion, Мюльхайм, Германия)  
*“Сравнительное исследование двух тетраэдрических комплексов кобальта с близкими структурами, но разными магнитными свойствами”*
- С-Э10. **Михайлова Татьяна Юрьевна**, Бреславская Н.Н., Зайцева Е.С., Товбин Ю.К., Долин С.П. (ИОНХ РАН, Москва, Россия)  
*“Зависимость электронных свойств H-связанных сегнетоэлектриков семейства  $KH_2PO_4$  (KDP) от природы катиона. Квантово-химическое моделирование”*
- С-Э11. **Соловьев Михаил Владимирович**, Зюбин А.С., Зюбина Т.С. (ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия)  
*“Квантово-химическое моделирование образования диборана при гидролизе борогидрида магния и его производных. Расчеты и эксперименты”*
- С-Э12. **Тарасов Борис Петрович**, Можжухин С.А., Арбузов А.А., Володин А.А., Фурсиков П.В., Лотоцкий М.В., Яртъсь А.В. (ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия; Университет Западно-Капской провинции, Кейптаун, ЮАР; Институт энергетических технологий, Челлер, Норвегия)  
*“Кинетика и механизм гидрирования магния, покрытого Ni-графеновым композитом”*

### Секция 3. “Строение и превращение органических молекул”

- С-О1. **Бардин Андрей Александрович**, Прохорова Т.Г., Буравов Л.И., Шилов Г.В., Ягубский Э.Б. (ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия)  
*“Crystal and band structure of new radical cation salt combining conductivity and magnetism  $(BEDT-TTF)_2Co^{II}(NCS)_4[K^+(18-crown-6)]$ ”*
- С-О2. **Бобков Александр Сергеевич**, Витковская Н.М. (ИГУ, Иркутск, Россия)  
*“Квантовохимическое исследование внутримолекулярной циклизации [N-(бут-2-ин-1-ил)-пиррол-2-ил]метанола и его алленового изомера”*
- С-О3. Волохов В.М., **Зюбина Татьяна Сергеевна**, Зюбин А.С., Амосова Е.С., Волохов А.В., Варламов Д.А. (ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия)  
*“Квантово-химическое исследование термодинамических свойств перспективных ракетных топлив”*
- С-О4. **Жиляева Елена Ивановна**, Дричко Н.В., Шилов Г.В., Флакина А.М., Торунова С.А., Любовская Р.Н. (ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия; Университет Дж. Хопкинса, Балтимор, США)  
*“Исследование анизотропии электронной структуры в органических проводниках  $\theta-D_4[MBr_4](Solvent)$ ”*
- С-О5. **Завелев Денис Ефимович**, Цодиков М.В., Жидомиров Г.М. (ИНХС РАН, Москва, Россия; ИК СО РАН, Новосибирск, Россия; ВШЭ, Москва, Россия)  
*“Механизмы деоксигенации сложных эфиров на биметаллических Pt-Sn катализаторах: исследование методом DFT”*
- С-О6. **Игнатъев Владислав Михайлович**, Емельфнова Н.С. (МГУ, Москва, Россия) (ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия)

- “Квантовохимическое моделирование комплексов сополимера N-винилпирролидона с диметакрилатом триэтиленгликоля с метформинном”*
- C-O7. **Истакова Ольга Ивановна**, Конев Д.В., Зюбин А.С., Воротынцев М.А. (ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия; ИГХТУ и МГУ, Москва, Россия; Институт молекулярной химии Университета Бургундии, Дижон, Франция)  
*“Колебательные спектры олигопорфиновых металлокомплексов. Расчет и эксперимент”*
- C-O8. **Корчагин Денис Владимирович**, Акимов А.В., Чапышев С.В., Мисочко Е.Я. (ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия)  
*“Стерическое влияние заместителей на магнитную анизотропию в высокоспиновых полибромфенилнитренах”*
- C-O9. **Курмаз Владимир Александрович**, Конев Д.В., Курмаз С.В., Гак В.Ю. (ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия)  
*“Электрохимическое и спектральное поведение гибридных наноструктур тетрафенилпорфирина цинка с амфифильным сополимером N-винилпирролидона: от органических к водно-органическим и водным”*
- C-O10. **Лобач Анатолий Степанович**, Спицына Н.Г., Дремина Н.Н., Нефедкин С.И., Казаков В.А. (ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия; МЭИ и “Исследовательский центр имени М.В. Келдыша”, Москва, Россия)  
*“Синтез графеновых наноллистов эксфолиацией графита в жидкой фазе и исследование их структуры и свойств”*
- C-O11. **Мартьянов Тимофей Петрович**, Ушаков Е.Н., Кудреватых А.А., Клименко Л.С. (ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия; Югорский государственный университет, Ханты-Мансийск, Россия)  
*“Оптический молекулярный сенсор для обнаружения цианид-анионов на основе 1-гидроксиантрахинона: синтез, спектроскопические свойства и квантовохимическое моделирование”*
- C-O12. **Миненков Юрий Валерьевич**, Sharapa D.I., Генаев А.М., Cavallo L. (МФТИ, Москва, Россия; Технологический институт Карлсруэ, Карлсруэ, Германия; НИОХ СО РАН, Новосибирск, Россия; Научно-технологический университет имени короля Абдаллы, Саудовская Аравия)  
*“Conformational energies from semiempirical and force field computational chemistry methods: fast results but hard-to-predict accuracy”*
- C-O13. **Невидимов Александр Владимирович** (ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия; МФТИ, Долгопрудный, Россия)  
*“Квантово-химическое моделирование спектральных свойств красителя BODIPY с разными заместителями”*
- C-O14. **Самигуллина Зульфия Сабировна**, Борисевич С.С., Хурсан С.Л., Бургарт Я.В., Бажин Д.Н. (УГНТУ и УФИХ УФИЦ РАН, Уфа, Россия; ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия)  
*“Квантово-химическое моделирование синтеза фторсодержащих конденсированных пиразолов взаимодействием {1-[5-(трифторметил)-1H-пиразол]-3-илиден}гидразина с ортоэфирами”*
- C-O15. **Спицына Наталья Германовна**, Благов М.А. (ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия)  
*“Квантово-химические расчеты влияния конформации этиленовых групп на спиновое состояние Fe(III) в катионных комплексах saltrien-типа”*
- C-O16. **Рябов Михаил Алексеевич**, Линко Р.В., Страшнов П.В. (РУДН, Москва, Россия)  
*“Квантово-химическое моделирование строения и ЭСП молекулярного комплекса 2,4,7-тринитрофенантренхинона с антраценом”*

**Секция 4. “Квантово-химические расчеты и экспериментальные данные в исследовании электрохимических процессов”**

- С-ЭХ1. **Аксенов Дмитрий Александрович**, Федотов С.С., Боев А.О., Жугаевич А., Абакумов А.М., Стивенсон К. (Сколтех, Москва, Россия; БелГУ, Белгород, Россия)  
*“Квантово-механическое моделирование катодных материалов для литий-, натрий- и калий-ионных аккумуляторов”*
- С-ЭХ2. **Байков Юрий Михайлович** (С.-Петербург, Россия)  
*“Extended outlook on defect conception towards specificity of proton transfer”*
- С-ЭХ3. **Баймуратова Гузалия Рафиковна**, Слесаренко А.А., Ярмоленко О.В. (ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия)  
*“Влияние структуры краун-эфиров на образование SEI в системе жидкий электролит/электрод на примере 15-краун-5, дибензо-18-краун-6 и 3-пентадецил-2,4-диоксо-16-краун-5”*
- С-Э13. **Борисевич София Станиславовна**, Евщик Е.Ю., Бушкова О.В., Добровольский Ю.А. (ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия)  
*“Оценка анодного потенциала окисления литийсодержащих электролитных систем методами квантовой химии”*
- С-ЭХ4. **Васильев Владимир Петрович**, Смирнов В.А. (ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия)  
*“Протонная проводимость пленок Нафiona и оксида графена: эффект сухозаряженного аккумулятора”*
- С-ЭХ5. **Глухов Александр Александрович**, Укше А.Е., Нечаев Г.В., Бельмесов А.А. (МФТИ, Долгопрудный, Россия; ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия)  
*“Перколяционная модель систем с концентрацией проводящей фазы на межзёрренных границах”*
- С-ЭХ6. **Зюбин Александр Сергеевич**, Зюбина Т.С., Сангинов Е.А., Каюмов Р.Р., Добровольский Ю.А. (ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия)  
*“Влияния количества пластификатора на энергию взаимодействия ионов в мембранах на основе Нафiona: квантово-химическое моделирование”*
- С-ЭХ7. **Зюбин Александр Сергеевич** (ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия)  
*“Квантово-химическое моделирование изменения структуры и свойств водорода при сжатии”*
- С-ЭХ8. **Зюбина Татьяна Сергеевна**, Зюбин А.С., Добровольский Ю.А. (ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия)  
*“Квантово-химическое моделирование неводных полимерных электролитов на основе нафiona и наноструктурированных электродов на основе углерода и кремния для Li-ионных аккумуляторов”*
- С-ЭХ9. **Колесников Александр Васильевич**, Цыганова И.В. (ЧелГУ, Челябинск, Россия)  
*“Расчеты кинетических констант разряда катионов в нейтральных и кислых растворах сульфата цинка”*
- С-ЭХ10. **Коробов Иван Иванович**, Калинин Г.В., Иванов А.В., Дрёмова Н.Н., Бельмесов А.А., Шилкин С.П. (ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия)  
*“Коррозия в растворах минеральных кислот тонких пленок Ti-B-N, полученных методом реактивного магнетронного распыления”*
- С-ЭХ11. **Наумова Анастасия Сергеевна**, Лепёшкин С.В., Оганов А.Р. (Сколтех, Москва, Россия; МФТИ, Долгопрудный, Россия; ФИАН, Москва, Россия; Северо-Западный Политехнический Университет, Сиань, Китай)  
*“Углеводороды под давлением: фазовая диаграмма и новые соединения”*
- С-ЭХ12. **Новикова Ксения Сергеевна**, Сангинов Е.А., Добровольский Ю.А. (ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия)  
*“Исследование модификации мембран Нафion сульфированным шитым полистиролом”*

- С-ЭХ13. **Писарева Анна Владимировна**, Писарев Р.В., Добровольский Ю.А. (ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия)  
*“Исследование протонной проводимости в системе на основе паратолуолсульфокислоты и поливинилового спирта”*
- С-ЭХ14. **Писарева Анна Владимировна**, Писарев Р.В., Беломоина Н.М., Бульчева Е.Г., Добровольский Ю.А. (ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия; ИНЭОС РАН, Москва, Россия)  
*“Протонная проводимость сульфированных полифенилхиноксалинов”*
- С-ЭХ15. **Писарева Анна Владимировна**, Шилов Г.В., Писарев Р.В., Карелин А.И., Добровольский Ю.А. (ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия)  
*“Синтез и исследование структуры солей м-крезолсульфокислоты с катионами  $NH_4^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$  и  $Cs^+$  методами РСА и колебательной спектроскопии”*
- С-ЭХ16. **Сангинов Евгений Александрович**, Зюбина Т.С., Зюбин А.С., Добровольский Ю.А. (ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия)  
*“Теоретическое исследование причин необычной зависимости транспортных свойств Нафион/ДМСО от природы щелочного катиона”*
- С-ЭХ17. **Толстов Георгий Игоревич**, Загидуллин М.В., Хватов Н.А., Мебель А.М., Медведков Я.А., Аязов В.Н. (Самарский университет, Самара, Россия; СФ ФИАН, Самара, Россия; Международный университет Флориды, Майами, США)  
*“Константы скорости и коэффициенты ветвления для каналов продуктов реакций электронно-возбужденной молекулы  $O_2(b)$ ”*
- С-ЭХ18. **Тулибаева Галия Зайнетдиновна**, Шестаков А.Ф. (ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия)  
*“Квантово-химическое моделирование строения различных типов ионных и молекулярных комплексов в электролитной системе  $LiBF_4$  – гамма-бутиролактон”*
- С-ЭХ19. **Тулибаева Галия Зайнетдиновна**, Ярмоленко О.В., Шестаков А.Ф. (ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия)  
*“Теоретическое изучение процесса адсорбции краун-эфиров с различной структурой на поверхности литиевого электрода”*
- С-ЭХ20. **Цветков Максим Вадимович**, Зюбин А.С., Кравченко О.В., Соловьев М.В., Добровольский Ю.А. (ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия)  
*“Квантово-химическое моделирование отщепления молекул водорода от боргидрида натрия в воде”*
- С-ЭХ21. **Эркабаев А.М.**, Ярославцева Т.В., Бушкова О.В. (ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия; ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия)  
*“Квантово-химическое и ИК-спектроскопическое исследование ионной сольватации и ассоциации в системе ацетонитрил –  $LiCF_3SO_3$ ”*

## Секция 1. "Моделирование биохимических систем и процессов в них"

### DFT-расчеты и экспериментальные исследования структуры и стабильности биологических и неорганических субнаноразмерных молекул и кластеров

**Чаркин О.П., Клименко Н. М.**

*Институт Проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия (charkin@icp.ac.ru)*

В докладе дается краткий обзор теоретических и экспериментальных исследований, выполненных авторами совместно с сотрудниками Института Атомных и Молекулярных Наук и Центра Геномики Академии Синика (Тайвань) с использованием DFT-расчетов и методов спектроскопии и масс-спектрометрии в газовой фазе. Рассматриваются системы:

Фрагментация и ассоциация гема, гемина, бета-гематина и комплекса гема с миоглобином.[1].

Структура, стабильность и хиральность изомеров октамера серина и его протонированных форм [2].

Структура и стабильность Li- и Na-замещенных фуллеролов и фуллеролоподобных полигидроксидных кластеров [3,4].

Фрагментация GLOBO-H (противоракового полисахарида) в MALDI- эксперименте.

DFT-предсказание и экспериментальный синтез (15 лет спустя) эндоэдрального фуллерена  $\text{CH}_4@C_{60}$  [5,6].

#### Список литературы

- [1] O. P. Charkin, N. M. Klimenko, D. O. Charkin, H-C. Chang, S-H. Lin //J Phys. Chem..A.2007. V. 111. P. 9207-9217.
- [2] K Kong, G. Infusini, K. Brueker, C. C. Wu, O. P. Charkin, F. W. McLafferty // ChemPhysChem. 2009. V.10. P. 603-606.
- [3] О. П. Чаркин, Н. М. Клименко, Б. Г. Чен, Ш-С. Лин, С-Ш. Чен // Журн. неорган. химии. 2012. Т.57, С.970-980.
- [4] O. P. Charkin, Y. M. Klimenko, Y-S. Wang //In Handbook on Fullerene: Synthesis, Properties and Applications. Eds: R. F. Verner, C. Benvegn. Nova Science Publishers, Inc. 2011. Chapter 6. P. 313-334.
- [5] О. П. Чаркин, Н. М. Клименко, Д. О. Чаркин, А. М. Мебель // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49. С. 723-733.
- [6] S. Woodworth, G. Sitinova, R. J. Whitby, et al // Angew. Chem. Int. Ed 2019. DOI: 10.1002/anie.201900983

## Молекулярное моделирование флуоресцентных белков: от квантовой химии хромофоров до динамики макромолекул

Григоренко Б.Л.<sup>1,2</sup>, Поляков И.В.<sup>1</sup>, Хренова М.Г.<sup>1,3</sup>, Немухин А.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия  
(anem@lcc.chem.msu.ru)

<sup>2</sup> Институт Биохимической физики имени Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup> Институт биохимии имени А.Н. Баха, ФИЦ Биотехнологии РАН, Москва, Россия  
(wasabiko@lcc.chem.msu.ru)

### Введение

Флуоресцентные белки, активно используемые как биомаркеры в живых системах, содержат молекулы органических хромофоров, способных поглощать и испускать свет в областях оптического диапазона. В данной работе рассматриваются белки семейства зеленого флуоресцентного белка (GFP), флавин-содержащие белки (FbFPs) и фоточувствительные домены фитохромов (см. Рис. 1). Целью молекулярного моделирования методами квантовой химии и молекулярной динамики является определение геометрических параметров хромофор-содержащих областей белков, положений и интенсивностей переходов между электронными состояниями хромофоров, прогнозирование изменений оптических свойств при модификации хромофоров и/или белкового окружения. Результаты моделирования необходимы для разработки эффективных методов управления биомедицинскими и биотехнологическими процессами.

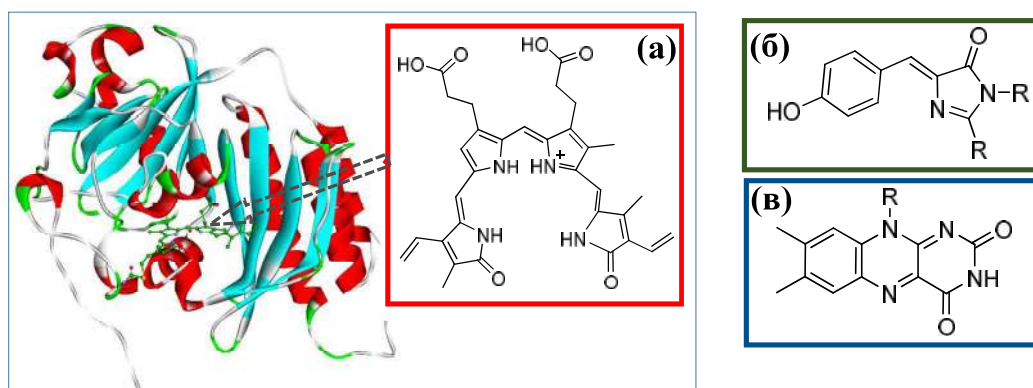


Рис. 1. Хромофоры флуоресцентных белков: на основе фитохромов(а), семейства зеленого флуоресцентного белка (б), флавин-содержащих белков (в). На левой части рисунка показано положение хромофора (а) в белковой матрице.

### Методика моделирования

Реализация комбинированного метода квантовой механики/молекулярной механики (КМ/ММ) позволяет решать поставленные задачи для биомолекулярных систем, состоящих из десятков и сотен тысяч атомов и включающих относительно небольшие хромофор-содержащие области белков, которые необходимо описывать методами квантовой химии. Численное решение многочастичных уравнений КМ/ММ, а также уравнений молекулярной динамики (МД) как с классическими силовыми полями, так и с потенциалами КМ/ММ требует использования суперкомпьютерных ресурсов. Равновесные геометрические конфигурации модельных макромолекул строятся на основе подходящих структур из базы данных белков PDB. Оптимизация геометрических параметров в основном состоянии проводится методами КМ/ММ с использованием приближений теории функционала плотности (DFT) в квантовой части после релаксации структуры методами МД. Оценки структур в возбужденных состояниях проводятся многоконфигурационными методами квантовой химии (CASSCF). Характеристики вертикальных электронных переходов

рассчитываются методами CASSCF, MCQDPT2, TD-DFT. Хорошо масштабируемые высокопроизводительные компьютерные программы квантовой химии и молекулярной динамики успешно функционируют на суперкомпьютере «Ломоносов-2» центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами Московского университета.

### Результаты и обсуждение

В работах последних лет, частично представленных в обзоре [1], большое внимание было уделено системам на основе GFP, причем последовательно анализировались свойства хромофора (Рис. 1б) в газовой фазе, хромофор-содержащих областей в рамках кластерных моделей (в обоих случаях – методами квантовой химии), а также моделей белков методами КМ/ММ. Особое место занимают исследования механизмов химических реакций автокаталитического формирования хромофора из пептидных групп [2] и разрушения хромофора, приводящего к выцветанию белка. Предметом текущих работ является прогнозирование состава и свойств новых перспективных маркеров семейства GFP в красной области спектра с необычной архитектурой хромофор-содержащих областей, в частности, построенных по мотивам «трехкомпонентного сэндвича» [3].

Срединфлавиин-содержащих белков (FbFPs) с хромофором, показанным на Рис. 1в, были выделены варианты на основе домена iLOV, входящего в состав многих современных оптогенетических модулей.

Особую сложность для молекулярного моделирования представляют домены фитохромов (Рис. 1а), прежде всего, из-за большого размера молекулы хромофора. В работе [4] рассматривались механизмы реакций ковалентной сшивки биливердина с цистеиновыми остатками из разных доменов. Получающийся продукт моделирует белок, поглощающий и флуоресцирующий в ИК-области спектра, что особенно ценно для практического применения.

В статье [5] из выпуска журнала, посвященного О.П. Чаркину, анализируются факторы, влияющие на спектральные сдвиги в хромофоре GFP встэкинге с ароматическими молекулами (Рис. 2).

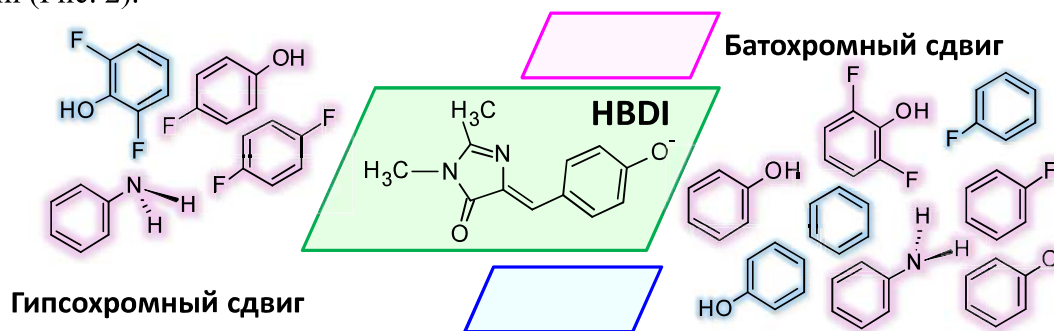


Рис. 2. Стэкинг хромофора GFP с ароматическими молекулами.

Исследование поддержано грантом Российского научного фонда 17-13-01051.

### Список литературы

- [1] Acharya, A.M. Bogdanov, B.L. Grigorenko, et al. // Chem. Rev. 2017. V. 117. P. 758-795.
- [2] B.L. Grigorenko, A.I. Krylov, A.V. Nemukhin // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. P. 10239-10249.
- [3] M.G. Khrenova, I.V. Polyakov, B.L. Grigorenko, A.I. Krylov, A.V. Nemukhin // J. Phys. Chem. 2017. V. 121. P. 10602-10609.
- [4] M.G. Khrenova, A.M. Kulakova, A.V. Nemukhin // Org. Biomol. Chem. 2018. V. 16. P. 7518-7529.
- [5] M.G. Khrenova, A.V. Nemukhin, V.G. Tsirelson // Chem. Phys. 2019. V. 522. P. 32-38.



## Quantum chemical calculations of the one-electron oxidation potential of cyclic nitroxide radicals in biologically active compounds

**Luzhkov V.B.<sup>1,2</sup>, Krapivin V.B.<sup>1,2</sup>, Sen V.D.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russian Federation (vbl@icp.ac.ru)*

<sup>2</sup> *Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation*

Density functional theory and continuum solvent model have been used to determine oxidation potentials  $E_{ox}$  in water of cyclic nitroxide radicals and nitroxide derivatives of biologically active compounds. The effects of different levels of modelling on the calculation results have been explored. Robust linear correlations between the experimental and calculated redox properties have been obtained. Systematic failure of the thermodynamic cycle approach has been demonstrated for flexible compounds. The electrostatic model of solvent was found to be a useful approximation for calculation of  $E_{ox}$ .

### Introduction

Nitroxide free radicals (nitroxides)  $R_2N-O^\bullet$  have distinctive chemical properties and reactivity and find various applications in chemistry and biology [1]. In many studies, substituent groups with the nitroxide moiety had been added to biomolecules as spin labels and to known medicinal drugs as modifying chemical groups. Multitude of chemical and biological functions of nitroxides is related to their unique redox properties, the important reaction in which case is oxidation of nitroxides by peroxy radicals in water. For these reasons, reliable prediction and interpretation of the oxidation potentials of nitroxide adducts with biologically active compounds are of great interest and importance. Modern theoretical approaches and computational techniques make it possible to determine liquid-phase redox potentials in a fair agreement with experiment. The aim of this presentation is to describe the recent computations [2–4] of the redox potential  $E_{ox}$  of one-electron oxidation (oxidation potential) in water of cyclic nitroxides and their conjugates with a monomer of polysaccharide chitosan and fullerene  $C_{60}$  using theoretical chemistry methods.

### Experimental

The standard oxidation potential  $E_{ox}$  for the half-reaction  $R_2N-O^\bullet \rightarrow R_2N^+=O + e^-(g)$  was calculated relative to standard hydrogen electrode using the Nernst equation. The reaction free energies in water were determined from the quantum mechanical calculations in Gaussian-09 using Boltzmann averaging over found low-energy conformations for the radical and cation. Systematic search of all possible conformers for internal rotations and ring structures was performed by means of in-house software (Fig.1). The free energies of the reactive species were determined

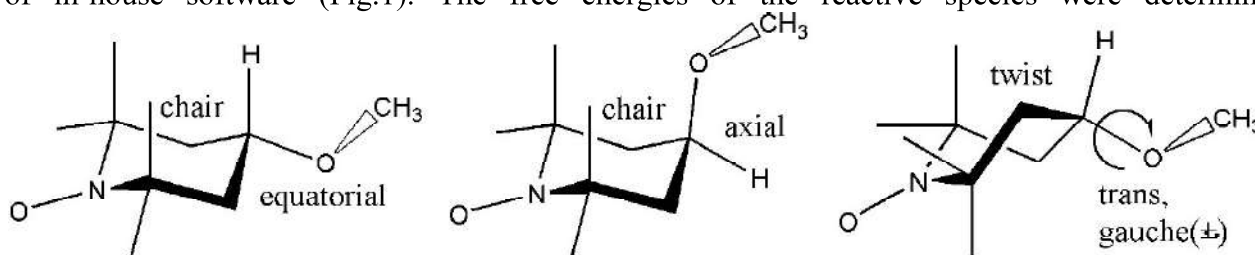


Fig. 1. Possible conformations of piperidine-N-oxide derivatives.

as a sum of the gas-phase and solvation free energies in the framework of the thermodynamic cycle approach. Treatment of the free radicals was based on unrestricted wave functions. The ideal gas-phase free energy includes the total electronic energy, zero-point vibrational energy, and translational, rotational, and vibrational contributions for the thermal free energy. The structures of the molecules were fully optimized using the density functionals B3LYP and M06–2X along with the 6–31G(d) and 6–31+G(d,p) basis sets, respectively. The free energies of solvation were

determined using the integral equation formalism and standard model density technique in the polarizable continuum model and the density functionals B3LYP, PBE, M05-2X, M06-2X.

## Results and Discussion

In the piperidine-N-oxides, the six-membered cycle adopts chair and twist conformations, while the side group can stay in equatorial or in axial positions (Fig. 1). The chair conformation is the most stable one for majority of the studied molecules, while the twist form is the ground state only for 4-oxo-TEMPO. The R<sub>2</sub>N-O fragment of cyclic nitroxides is planarized upon oxidation. The position of the substituent group in the ground state can be either equatorial or axial. Overall, the participating low-energy structures depend on the oxidation status of the molecule (neutral or oxidized) and the surrounding medium (gas phase, type of solvent) and span broad range of conformations. The calculated conformational properties of the nitroxide radicals well agree with the previous theoretical studies and crystallographic and NMR data.

The density functional theory calculations have in general produced good linear correlations between the computed and experimental  $E_{ox}$  of the considered cyclic nitroxides. In particular, the M05-2X/aug-cc-pVTZ scheme reproduces the experiment with the mean unsigned error (MUE) of only 10 mV and  $R=0.98$ ,  $a=0.903$  [3]. This scheme employs the largest basis set among the used in this work sets and the accurate hybrid meta exchange-correlation M05-2X functional. The correlation coefficients  $R$  and the slopes  $a$  of the computed linear dependencies vary in the range of 0.91 – 0.98 and 0.83 – 1.02, respectively; the mean unsigned error of the calculated  $E_{ox}$  changes from 10 to 192 mV [3,4].

We have compared in this study how model approximations influence on the calculated  $E_{ox}$ . Firstly, it turned out that reliable description of the changes in  $E_{ox}$  can be achieved from considering only the polar contribution to free energy of hydration. Electrostatic interactions with polarizable water dielectric alter the conformational population compared to gas phase and overshadow through-space electrostatic interactions in reactants. In this respect, the calculation of only polar solvation free energies emerges as a useful approximation for quantitative estimates of the oxidation potentials of cyclic nitroxides [3]. Secondly, the calculations show that explicit consideration of the relaxation of solute structure in water gives lower absolute values of  $E_{ox}$  and improves correlation with the experiment compared with the calculations using only the gas-phase optimised structures. The largest changes of  $E_{ox}$  were observed for the nitroxides that have side groups with internal rotations. Third, the important finding from the conformational analysis was that the conformational population of cyclic nitroxides with flexible side groups in gas phase can be different from that in water. As a result, the thermodynamic cycle approach that employs gas-phase contributions can introduce systematic inaccuracies in the calculation of oxidation potentials [4].

The calculated  $E_{ox}$  of the piperidine-N-oxide chemically bound to a glucosamine of chitosan is ~20–30 mV higher than of the similar unbound radical whereas  $E_{ox}$  lessens by ~10–60 mV for the pyrroline-N-oxide derivative of chitosan. Modelling of the TEMPO derivative of fullerene C<sub>60</sub> have demonstrated that a 6,6- methanofullerene is more stable than a 5,6- open fulleroid form. The calculated  $E_{ox}$  of fullerene C<sub>60</sub>-TEMPO is ~170 mV higher than of TEMPO in water that qualitatively agrees with the experimental data.

## References

- [1] V.A. Golubev, Yu.N. Kozlov, A.N. Petrov, A.P. Purmal, In; R.I. Zhdanov, Bioactive Spin Labels, Springer, Berlin, 1992, P.119–140.
- [2] A.S. Mendkovich, V.B. Luzhkov, M.A. Syroeshkin, V.D. Sen', D.I. Khartsii, A.I. Rusakov // Russ. Chem. Bulletin, International Edition. 2017. V. 66. P.683–689.
- [3] V.B. Krapivin, A.S. Mendkovich, V.D. Sen', V.B. Luzhkov // Mendeleev Commun. 2019. V. 29. P. 77–79.
- [4] V.B. Krapivin, V.D. Sen', V.B. Luzhkov // Chem. Phys. 2019. V. 522. P. 214–219.

## Моделирование структур и спектров флуоресцентных белков на основе бактериальных фитохромов

**Поляков И.В.<sup>1,2</sup>, Григоренко Б.Л.<sup>1,2</sup>, Немухин А.В.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*  
(polyakoviv@gmail.com)

<sup>2</sup> *Институт биохимической физики имени Н.М. Эмануэля, Москва, Россия*  
(polyakoviv@gmail.com)

В данной работе построена трехмерная полноатомная модель флуоресцентного белка smURFP, получена точка минимума полной энергии на основном электронном состоянии. Рассчитан максимум полосы спектра поглощения, результат дает хорошее (в пределах 0.1 эВ) согласие с экспериментом.

### Введение

Для развития методов визуализации тканей и органов необходимо иметь контрастные зонды, работающие в ближнем инфракрасном окне прозрачности (650-900 нм). Перспективным является использование флуоресцентных биомаркеров на основе мутантных бактериальных фитохромов [1]. Недавно были опубликованы кристаллографические структуры перспективных мутантов smURFP [2], что позволило нам провести полный цикл молекулярного моделирования – от молекулярной динамики с классическими силовыми полями до расчетов энергий вертикальных переходов в квантовой модели.

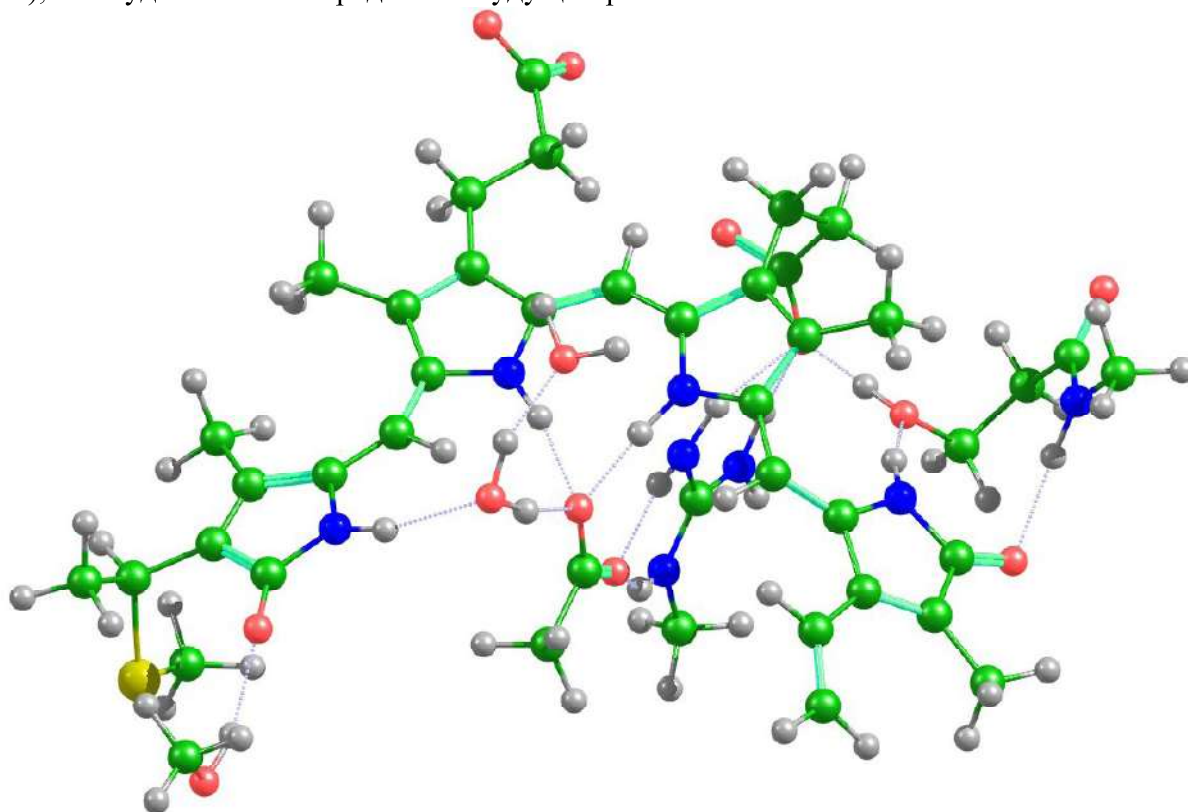
### Методика эксперимента

В качестве стартовых координат тяжелых атомов использовалась структура 6FZN (код банка данных PDB) – мутант smURFP-Y56R, обладающий наиболее интенсивной Q-полосой поглощения [2]. После добавления протонов согласно топологии, структура была уравновешена с помощью метода молекулярной динамики с классическими силовыми полями, затем построена система для описания методом комбинированной квантовой и молекулярной механики (КМ/ММ). Расчет проводился в рамках программы NWChem [3] с использованием функционала PBE0-D3 и базиса cc-pVDZ. Квантовая часть включала в себя биливердин (сам хромофор), Cys52, Arg54, Asp55 и две ближайшие молекулы воды, молекулярно механическая описывалась в рамках силового поля AMBER99. Расчет энергий вертикальных переходов был выполнен с помощью метода XMCQDPT2//CASSCF(12/10)/cc-pVDZ//AMBERc использованием программы Firefly (Alex A. Granovsky, Firefly version 8, [wwwhttp://classic.chem.msu.su](http://classic.chem.msu.su)), которая частично основана на исходном коде GAMESS (US) [4]. При этом квантовая часть выбиралась таким образом, чтобы все водородные связи с гетероатомами хромофора биливердина были насыщены включенными остатками или водой (рис. 1), остальная часть белка и окружающей его воды учитывалась с помощью более чем 8000 точечных зарядов.

### Результаты и обсуждение

В расчете методом многоконфигурационного самосогласованного поля (CASSCF) в активном пространстве из 12 электронов на 10 орбиталях хорошо локализуются состояния S0 и S1, ведущие конфигурации которых (2222220000 и 2222211000 соответственно) имеют коэффициенты в разложении более 0.9, при этом собственные вектора эффективного QDPT Гамильтониана практически полностью соответствуют чистым CAS-CI состояниям. Это говорит об относительной беспроблемности в описании системы, когда первое возбужденное состояние четко соответствует переходу ВЗМО-НСМО. Результирующая энергия вертикального S0-S1 перехода 1.96 эВ (светлая- сила осциллятора 1.05) довольно близка к экспериментальному максимуму полосы поглощения (1.85 эВ) [2], что служит подтверждением для цепочки построенных нами моделей. Однако, улучшение модели и

результаты возможно при расширении активного пространства и использовании базисных наборов, позволяющих лучше учитывать эффекты электронной корреляции (например, *ss-rVTZ*), что будет являться предметом будущих работ.



*Рис. 1. Квантовая часть, использованная в КМ/ММ расчета максимума полосы спектра поглощения. Атомы углерода показаны зеленым цветом, кислорода- красным, азота- синим, серы-желтым, водорода- серым. Пунктиром показаны водородные связи.*

Работа выполнена при поддержке РНФ, проект № 17-13-01051с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова [5].

#### Список литературы

- [1]М.МКарасев, О.В. Степаненко, К.А. Румянцев, К.К. Туроверов и В.В. Верхуша // Усп.Биол.Хим. 2019. Т. 59. С. 67-102.
- [2]J.P. Fuenzalida-Werner, R. Janowsky, K. Mishra, I. Weidenfeld, D. Niessing, V. Ntziachristos, A.C. Stiel //J.Struct.Biol. 2018. V. 204(3). P. 519–522.
- [3]M. Valiev, E.J. Bylaska, N. Govind, K. Kowalski, T.P. Straatsma, H.J.J. van Dam, D. Wang, J. Nieplocha, E. Apra, T.L. Windus, W.A. de Jong // Comput. Phys. Commun. 2010. V. 181. P. 1477
- [4]M.W.Schmidt, K.K.Baldrige, J.A.Boatz, S.T.Elbert, M.S.Gordon, J.H.Jensen, S.Koseki, N.Matsunaga, K.A.Nguyen, S.Su, T.L.Windus, M.Dupuis, J.A.Montgomery // J.Comput.Chem. 1993.V.14. P. 1347-1363
- [5]Вл.В.Воеводин, С.А.Жуматий, С.И.Соболев, А.С.Антонов, П.А.Брызгалов, Д.А.Никитенко, К.С.Стефанов, Вад.В Воеводин// Открытые системы. 2012.Т. 7. С. 36-39.

## Применение электронных дескрипторов межатомных взаимодействий для детализации механизмов ферментативных реакций

**Хренова М.Г.<sup>1,2</sup>, Кривицкая А.В.<sup>1,3</sup>, Цирельсон В.Г.<sup>1,3</sup>**

<sup>1</sup> Институт биохимии имени А.Н. Баха, ФИЦ Биотехнологии РАН, Москва, Россия (khrenova.maria@gmail.com)

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>3</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева Москва, Россия (e-mail: vtsirelson@yandex.ru)

### Введение

Изучение механизмов ферментативных реакций представляет как фундаментальный, так и прикладной интерес. В частности, большой пласт исследований в этой области связан с изучением взаимодействия различных субстратов с одним и тем же ферментом. Эти исследования актуальны в биотехнологической области, так как позволяют выделить субстраты, наиболее активно взаимодействующие с промышленными ферментами. Другой важный аспект связан с взаимодействиями соединений с ферментами, нарушающими структуру исходных молекул, например, протеазы, разрушающие олигопептидные ингибиторы или  $\beta$ -лактамазы, гидролизующие антибиотики.

В данной работе проведено систематическое изучение реакции гидролиза серии цефалоспориновых соединений в активном центре металло- $\beta$ -лактамазы с применением комбинированного метода квантовой механики / молекулярной механики (КМ/ММ) и дескрипторов межатомных взаимодействий, основанных на характеристиках электронной плотности, фигурирующих в современной квантово-топологической теории атомов в молекулах (Рис. 1).

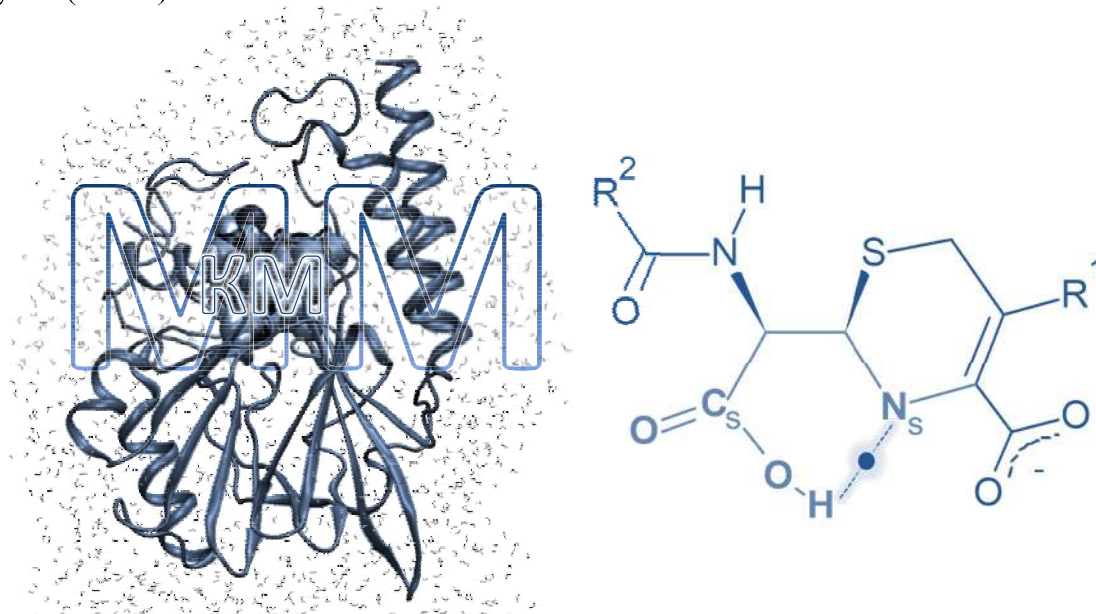


Рис. 1. Полноатомная модель (слева) для изучения ферментативной реакции и структура цефалоспоринового соединения в переходном состоянии лимитирующей стадии. Водородная связь  $O-H \dots N_s$ , свойства которой изучаются в работе, выделена (справа).

### Методика расчета

Для серии из 10 цефалоспориновых соединений построены структуры переходных состояний лимитирующей стадии. В качестве исходной модели для расчёта методом

КМ/ММ использовалась структура комплекса L1 металло- $\beta$ -лактамазы с нитроцефином [1]. Расчёты проводились в приближении PBE0-D3/cc-pvdz/AMBER. Переходные состояния подтверждались расчетом гессиана поверхности потенциальной энергии. В качестве дескрипторов электронной плотности выбирались следующие параметры в критической точке связи: электронная плотность, лапласиан электронной плотности, собственные значения лапласиана электронной плотности, функция влияния, энергия связи и др.

### Результаты и обсуждение

Задача работы - поиск и количественная оценка ключевых взаимодействий в активном КМ-центре модельных систем, определяющих макроскопические свойства. Проведен квантово-топологический анализ и определены ключевые критические точки связи, седловые точки электронной плотности между взаимодействующими атомами. В качестве количественных характеристик использовались дескрипторы именно в таких точках. Показано, что монотонная зависимость наблюдается только между свойствами электронной плотности в критической точке связи для водородной связи O-H...N<sub>s</sub> и каталитическими константами (рис. 1). Полученные зависимости надежно ранжируют соединения по их каталитической активности и являются инструментом для прогнозирования новых цефалоспориновых соединений.

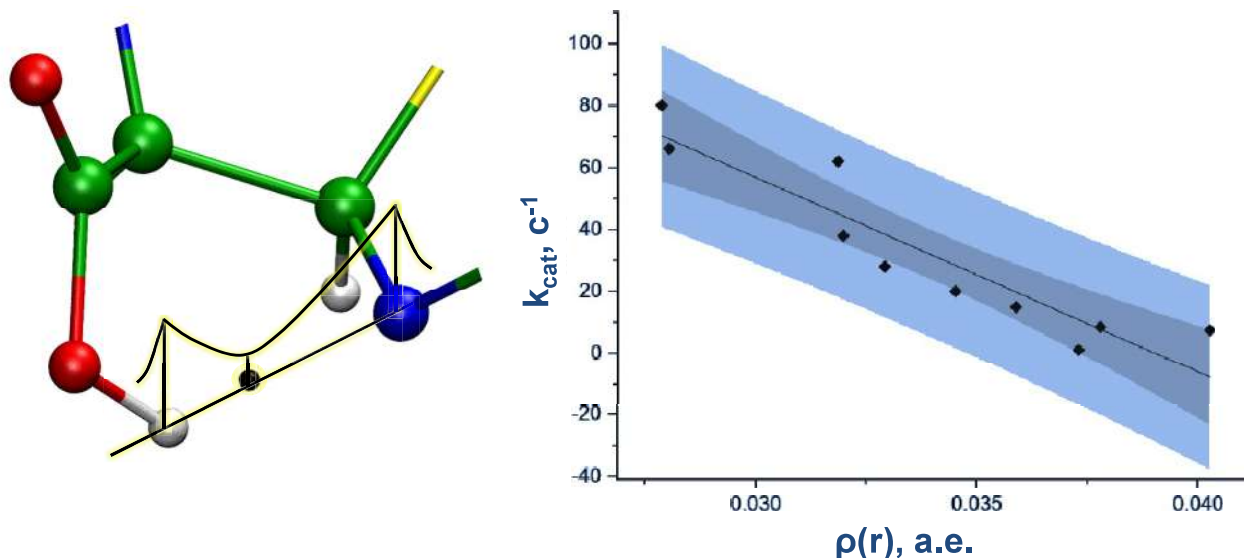


Рис. 2. Трехмерная модель фрагмента переходного состояния лимитирующей стадии (слева). Зеленым, красным, белым, синим и желтым показаны атомы углерода, кислорода, водорода, азота и серы, соответственно. Черной линией показан связевой путь, точкой – критическая точка связи и кривой – сечение электронной плотности вдоль связевого пути. Взаимосвязь каталитической константы и электронной плотности в критической точки связи (справа).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 18-74-10056) с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова.

### Список литературы

- [1] M. G. Khrenova, A. V. Nemukhin // J. Phys. Chem. B. 2018. V. 122. P. 1378.

## Разработка интерфейса для расчетов методом молекулярной динамики с потенциалами КМ/ММ

**Капуста Д.П.<sup>1</sup>, Брехов А.Т.<sup>1</sup>, Метелешко Ю.И.<sup>1</sup>, Бабчук И.В.<sup>1</sup>, Хренова М.Г.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> *Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия (limaka@mail.ru)*

<sup>2</sup> *Институт биохимии им. А.Н. Баха, ФИЦ Биотехнологии РАН, Москва, Россия (khrenova.maria@gmail.com)*

### Введение

Теоретические исследования химических реакций в биомолекулах и растворах помогают в интерпретации экспериментальных данных и при планировании новых экспериментов. Как правило, для таких систем применяются комбинированные методы квантовой механики / молекулярной механики (КМ/ММ), совмещающие в себе высокий уровень теории для химически активной части молекулярной системы и при этом позволяют учесть влияние внешнего окружения на её свойства [0]. Они являются компромиссом между применяемым уровнем теории и затратами компьютерного времени. В связи с этим, их разработка и применение является актуальной задачей современной вычислительной химии [2].

### Методика расчётов

Недавно в рамках молекулярно-динамического пакета NAMD был разработан интерфейс для проведения расчетов методом КМ/ММ [[3]]. В данной работе разрабатывалась оболочка для взаимодействия программного пакета NAMD с квантово-механическими пакетами Firefly [4] и Gamess US [5].

В качестве тестовой системы рассматривалась модель 4,5-диметил-2-(2'-гидроксифенил) имидазола, помещенного в прямоугольный параллелепипед из молекул воды. Моделирование проводилось методом молекулярной динамики (МД) с КМ/ММ потенциалами в 2 вариантах: 1) NPT [6] ансамбль, энергии и силы растворенной молекулы описывались методом функционала электронной плотности в варианте B3LYP/6-31G\*\* [7] в КМ подсистеме, все молекулы воды находились в ММ подсистеме и описывались классическим силовым полем TIP3P [9], 2) NPT ансамбль, периодические граничные условия, КМ подсистема в составе растворенной молекулы и молекул воды в радиусе 5 Å с динамическим набором молекул растворителя рассчитывалась в рамках B3LYP/3-21G [7].

### Результаты и обсуждение

В первой модели продемонстрирована возможность применения метода КМ/ММ МД для описания переходов между енольной и кетонной формами исследуемой молекулы (Рис. 1).

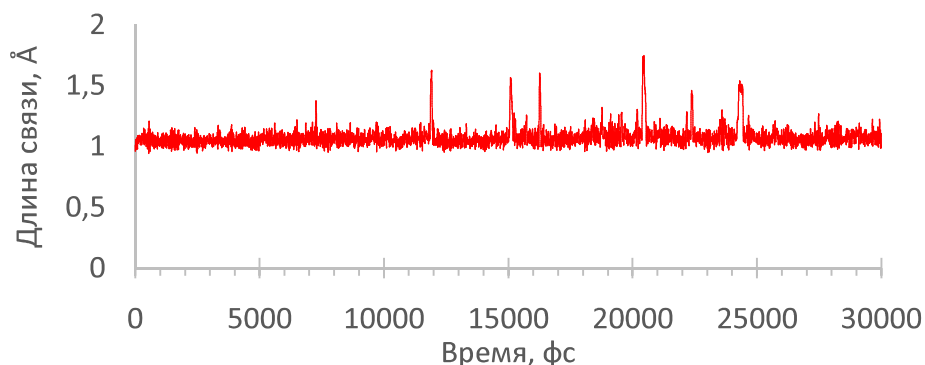


Рисунок 1: Расстояние между атомами O и H в гидроксильной группе 4,5-диметил-2-(2'-гидроксифенил) имидазола в КМ/ММ МД траектории в первой модели.

Вторая модель позволяет рассматривать таутомерные переходы в молекуле с участием окружающих молекул воды путем образования переходной динамической системы водородных связей (Рис. 2).

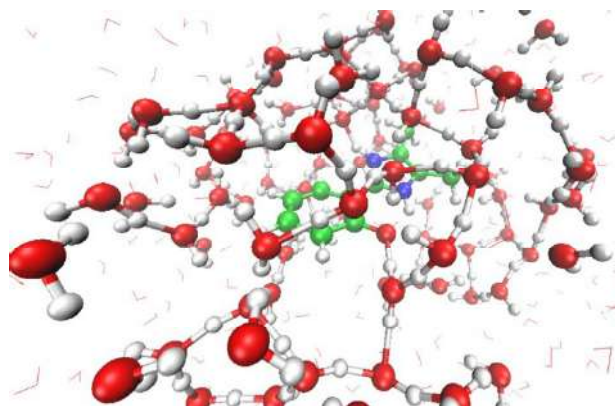


Рисунок 2: Системы водородных связей, участвующих в таутомерном переходе во второй модели.  
Легенда атомов: красный - кислород, белый - водород, зеленый - углерод, синий - азот.

Таким образом, представленный интерфейс дает возможности для более полного рассмотрения влияния эффектов растворителя на процессы, происходящие в исследуемой системе.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-03-00605.

#### Список литературы

- [1] Senn H. M., Thiel W. QM/MM methods for biomolecular systems //Angewandte Chemie International Edition. – 2009. – Т. 48. – №. 7. – С. 1198-1229.
- [2] Karelina M., Kulik H. J. Systematic quantum mechanical region determination in QM/MM simulation //Journal of chemical theory and computation. – 2017. – Т. 13. – №. 2. – С. 563-576.
- [3] Melo M. C. R. et al. NAMD goes quantum: an integrative suite for hybrid simulations //Nature methods. – 2018. – Т. 15. – №. 5. – С. 351.
- [4] Granovsky A. A. Firefly version 8.2. 0 [Electronic resource].
- [5] Schmidt M. W. et al. General atomic and molecular electronic structure system //Journal of computational chemistry. – 1993. – Т. 14. – №. 11. – С. 1347-1363.
- [6] McDonald I. R. NpT-ensemble Monte Carlo calculations for binary liquid mixtures //Molecular Physics. – 1972. – Т. 23. – №. 1. – С. 41-58.
- [7] Miehlich B. et al. Results obtained with the correlation energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr //Chemical Physics Letters. – 1989. – Т. 157. – №. 3. – С. 200-206.
- [8] Rassolov V. A. et al. 6-31G\* basis set for third-row atoms //Journal of Computational Chemistry. – 2001. – Т. 22. – №. 9. – С. 976-984.
- [9] Jorgensen W. L. Quantum and statistical mechanical studies of liquids. 10. Transferable intermolecular potential functions for water, alcohols, and ethers. Application to liquid water //Journal of the American Chemical Society. – 1981. – Т. 103. – №. 2. – С. 335-340.



## Молекулярное моделирование ковалентного связывания биливердина в белке miRFP670

Кулакова А.М.<sup>1,2</sup>, Григоренко Б.Л.<sup>1</sup>, Миронов В.А.<sup>1</sup>, Хренова М.Г.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия (e-mail: kulakova@lcc.chem.msu.ru)

<sup>2</sup> Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup> Институт биохимии имени А.Н. Баха, ФИЦ Биотехнологии РАН, Москва, Россия

### Введение

В современной биотехнологии фотоактивные и флуоресцентные белки используются для биоимиджинга. Однако понимание химических аспектов процесса работы данных белков остается актуальной задачей. В недавно разработанном варианте красного флуоресцентного белка miRFP670 обнаружены новые особенности ковалентного связывания хромофора биливердин с остатками цистеина в доменах фитохрома GAF и PAS. В данном белке биливердин реагирует либо с одним цистеином из GAF домена, либо с двумя цистеинами: по одному из GAF и PAS доменов. [1] Данная работа посвящена молекулярному моделированию различных путей ковалентного связывания биливердина с белком фитохромом miRFP670. [2]

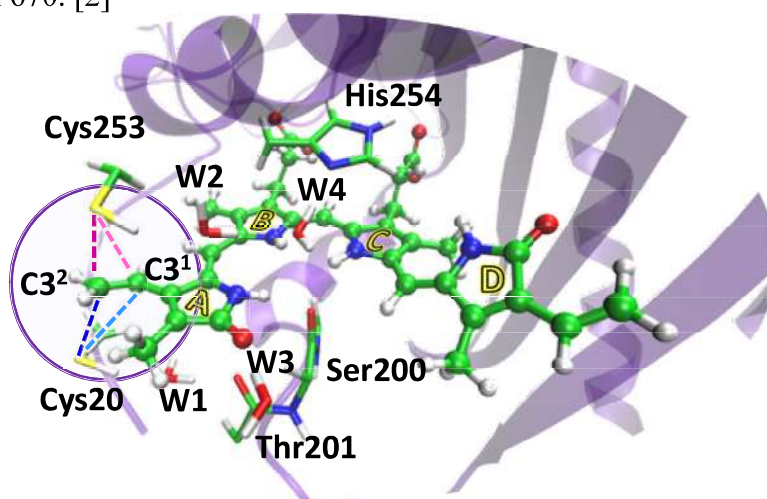


Рис. 1. Биливердин в хромофор-содержащей области белка miRFP670.

### Методика эксперимента

Оценка свободной энергии процесса нековалентного связывания биливердина с белком miRFP670 (PDB ID 5VIV) проводилась с помощью методов классической молекулярной динамики в программном пакете NAMD. Моделирование проводилось с помощью метода перекрещивающихся распределений H-REUS. Обработка статистических данных и определение свободной энергии процесса проводилось с помощью метода анализа взвешенных гистограмм WHAM.

Молекулярная динамика с квантовыми потенциалами проводилась в программном пакете CP2K с использованием DFT/GPW в варианте PBE-D3/GTH-TZV2P-MOLOPT при постоянном давлении ( $p=1$  бар) и температуре ( $T=300$  К).

Механизм образования ковалентных аддуктов описан с помощью комбинированного метода квантовой механики / молекулярной механики с использованием теории функционала электронной плотности в варианте Кона-Шэма PBE0-D3/cc-pvdz в программном пакете NWChem. Молекулярно-механическая часть описывалась с помощью силового поля AMBER.

## Результаты и обсуждение

Профиль изменения стандартной энергии Гиббса в процессе выхода биливердина из белка miRFP670 в раствор позволяет оценить стандартную свободную энергию связывания  $\Delta G^\circ = -8,5$  ккал/моль, что соответствует константе диссоциации  $K_{diss} = 6,4 \times 10^{-7}$  М при 300 К. Экспериментальные данные по возможности образования стабильных комплексов биливердина с мутированным белком V<sub>9</sub>HP1-FP/C20S/C253I показывают, что соответствующая константа диссоциации должна быть достаточно низкой, как и было получено в наших расчетах. Константы связывания биливердина, измеренные для различных альбуминов, находятся в диапазоне  $10^{-6}$ – $10^{-5}$  М, что дает дополнительную поддержку нашим оценкам.

Молекулярно-динамический расчет с КМ/ММ потенциалами для нековалентного комплекса биливердина с белком miRFP670 показал, что расстояние от атома серы Cys253 (домен GAF) до атомов углерода активированной концевой двойной связи биливердина составляет в среднем 3,3 Å, в то время как расстояние от атома серы Cys20 (домен PAS) до атомов углерода двойной связи биливердина составляет в среднем 3,6 и 4,7 Å (Рис. 1).

Расчеты КМ/ММ (Рис. 2) показали, что реакция присоединения биливердина к Cys253 протекает в одну стадию без дальнейшего присоединения биливердина к Cys20. Активационный барьер данного пути составляет ~ 16 ккал/моль. Если же реакционный путь начинается с присоединения биливердина к Cys20, то в дальнейшем происходит и присоединение биливердина к Cys253. Для данного многоступенчатого механизма ковалентного связывания биливердина энергетические барьеры элементарных стадий не превышают 11 ккал/моль. Важно отметить, что кинетическая схема для этих конкурирующих реакций, полученных при моделировании, полностью согласуется с экспериментальными наблюдениями.

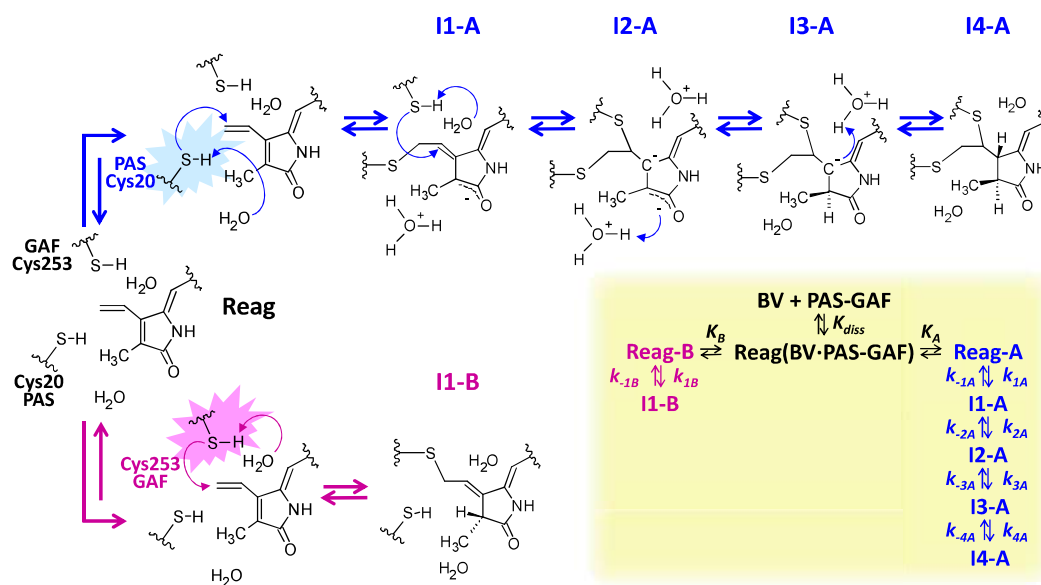


Рис. 2. Конкурирующие реакции ковалентного связывания биливердина в белке miRFP670.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова при финансовой поддержке РФФ (проект № 17-13-01051).

## Список литературы

- [1] M. Baloban, D. M. Shcherbakova, S. Pletnev, V. Z. Pletnev, J. C. Lagarias and V. V. Verkhusha // Chem. Sci. 2017. V. 8. P. 4546–4557.
- [2] M. Khrenova, A. Kulakova, A. Nemukhin // Organic and Biomolecular Chemistry. 2018. V. 16. P. 7518–7529.

## Влияние электронной делокализации на процесс переноса протона лимитирующей стадии реакции гидролиза цефалоспоринов металло- $\beta$ -лактамазой

**Левина Е.О.<sup>1,2</sup>, Хренова М.Г.<sup>2,3</sup>, Астахов А.А.<sup>2,4</sup>, Цирельсон В.Г.<sup>2,4</sup>**

<sup>1</sup> *Московский физико-технический институт (ГУ), Долгопрудный, Россия (113033@mail.ru)*

<sup>2</sup> *Институт биохимии им. А.Н. Баха, ФИЦ Биотехнологии РАН, Москва, Россия (khrenova.maria@gmail.com)*

<sup>3</sup> *МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

<sup>4</sup> *РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия (vtsirelson@yandex.ru)*

### Введение

Растущее число случаев резистентности бактерий к существующим антибактериальным препаратам, диктует необходимость создания новых соединений с заданной фармацевтической активностью. Одним из препятствий для рационального дизайна лекарственных средств является недостаточная степень разработки вычислительных методик, способных выделять и количественно характеризовать особенности ферментативных реакций родственных соединений в активном центре одного фермента. Для описания трехмерной структуры макромолекулярных комплексов и установления энергетического профиля ферментативной реакции широко применяется комбинированный метод квантовой механики / молекулярной механики (КМ/ММ). Однако для более детального изучения влияния перестройки химических связей на каталитические свойства различных субстратов, необходимо дополнить его методами изучения межмолекулярных и внутримолекулярных взаимодействий. Нами предлагается расширение подхода к изучению ферментативных реакций за счет комбинации методов КМ/ММ и квантово-топологического анализа электронной плотности, дополненного анализом других дескрипторов, характеризующих химическое связывание.

### Методика эксперимента

В данной работе исследовался процесс гидролиза десяти цефалоспоринов L1 металло- $\beta$ -лактамазой (L1 M $\beta$ L). Выбранные субстраты характеризуются каталитическими константами ( $k_{cat}$ ) в диапазоне 1,1 – 80 с<sup>-1</sup> и девять из них проявляют антибактериальную активность. Все КМ/ММ расчеты проводились в программном пакете NWChem, КМ подсистема описывалась уровнем теории PBE0-D3/6-31G\*\*, ММ часть моделировалась с использованием параметров силового поля AMBER. Взаимодействие КМ и ММ подсистем описывалось в рамках электронного внедрения с полным учетом электростатических вкладов. Для структур, соответствующих стационарным точкам на ППЭ, рассчитанных методом КМ/ММ, проводился квантово-топологический анализ электронной плотности активных центров, входящих в КМ подсистемы, при явном учете эффектов окружения ММ подсистемы. Использовалась программа Multiwfn.

### Результаты и обсуждение

Реакция гидролиза цефалоспоринов в активном центре L1 M $\beta$ L протекает за счет нуклеофильной атаки ОН<sup>-</sup> иона, приводящей к разрыву С-N связи  $\beta$ -лактамного кольца с последующим переносом протона на атом азота через каталитический аспарат [1]. Экспериментально установлено, что перенос протона (рис. 1) является лимитирующей стадией данной реакции [2]. Таким образом, мы сконцентрировались именно на структурах, соответствующих стационарным точкам ППЭ на этой стадии гидролиза. Используя квантово-топологический анализ электронной плотности, были локализованы основные

критические точки связей (ВСП), ассоциируемые с межмолекулярными взаимодействиями в квантовых подсистемах данных комплексов. Оказалось, что только дескрипторы связывания в ВСП связи  $N_5 \cdots H$  структуры TS3 демонстрируют наличие значимой корреляции с экспериментальными константами скоростей.

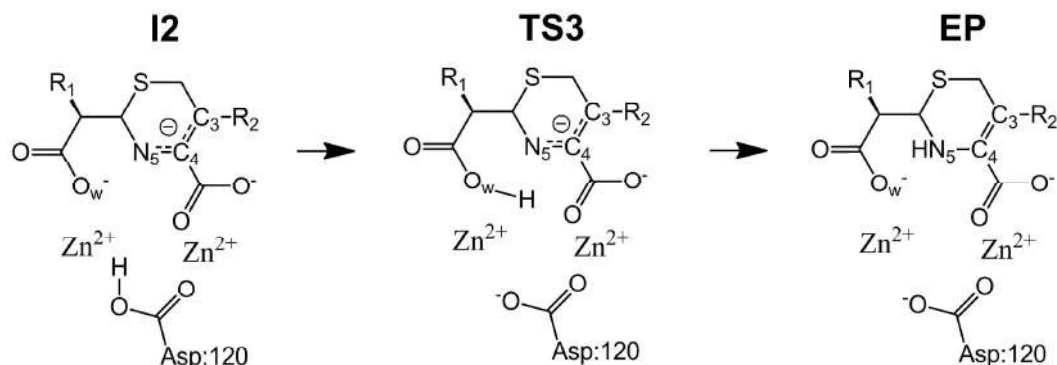


Рис. 1. Механизм лимитирующей стадии гидролиза цефалоспоринов L1 MβL. I2, TS3, EP – интермедиат, переходное состояние и структура комплекса фермент-продукт, соответственно.

Обнаруженная корреляция между индексами делокализации,  $\delta_{N_5, H}$ , и значениями  $k_{cat}$  (рис. 2а) указывает на влияние делокализации электронов между бассейнами атомов  $N_5$  и  $H$  в переходном состоянии на кинетику гидролиза цефалоспоринов. Для субстратов с низкими константами скоростей характерны большие значения индексов делокализации в фрагменте  $N_5 \cdots H$  в TS3, чем для субстратов с высокими значениями  $k_{cat}$ .

Поскольку индексы делокализации выражаются через обменные дырки Ферми [3], последние также были проанализированы для фрагмента  $N_5 \cdots H$  в комплексах TS3 (рис. 2б). Обменные дырки демонстрирует схожее распределение при сравнении субстратов с близкими значениями констант скоростей  $k_{cat}$ . Однако при сравнении цефалоспоринов с высокими и низкими значениями  $k_{cat}$ , для быстро гидролизующихся субстратов обменная дырка в области атома  $N_5$  имеет более компактный характер. Таким образом, выявлены детали влияния обменной корреляции на процесс переноса протона. Можно заключить, что перенос протона от атома  $O_w$  на атом  $N_5$  на лимитирующей стадии реакции гидролиза цефалоспоринов L1 MβL протекает медленнее для субстратов с низкими значениями  $k_{cat}$ , поскольку электроны неподеленной пары атома  $N_5$  в значительной степени делокализованы в направлении фрагмента  $H-O_w$ .

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

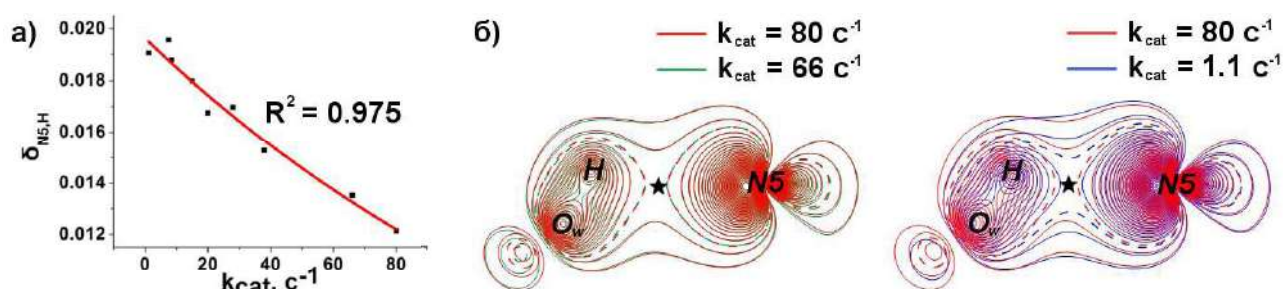


Рис. 2. Зависимость индексов делокализации в фрагменте  $N_5 \cdots H$  в TS3 для различных цефалоспоринов от значений  $k_{cat}$  (а); распределение дырки Ферми в плоскости фрагмента  $N_5 \cdots H-O_w$  (б), положение опорного электрона в ВСП( $N_5 \cdots H$ ) отмечено звездой.

- [1] M.G. Khrenova, A.V. Nemukhin // J Phys Chem. 2018. V. 112. P. 1378-1386.
- [2] Z. Wang, W. Fast, S.J. Benkovic // Biochemistry 1999. V.38 P. 10013–10023.
- [3] J. Poater, M. Duran, M. Solà, B. Silvi // Chem. Rev. 2005. V. 105. P. 3911-3947.

## Молекулярное моделирование новых форм белка iLOV с измененными спектральными свойствами

**Метелешко Ю.И.<sup>1</sup>, Немухин А.В.<sup>1,2</sup>, Хренова М.Г.<sup>1,3</sup>**

<sup>1</sup> *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия (meteleshko.yulia@gmail.com)*

<sup>2</sup> *ИБХФ им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия (anem@lcc.chem.msu.ru)*

<sup>3</sup> *Институт Биохимии им. А.Н. Баха, ФИЦ Биотехнологии РАН, г. Москва, Россия (khrenova.maria@gmail.com)*

### Введение

Флавинсодержащие флуоресцентные белки находят свое применение в молекулярной и клеточной биологии в качестве маркеров и компонентов FRET-сенсоров, а также в оптогенетике. Их применение ограничено близкими значениями максимумов поглощения и испускания у разных систем. Одной из таких систем является белок iLOV, обладающий относительно небольшими размерами (109 аминокислот), улучшенными квантовым выходом флуоресценции и фотостабильностью.

Ранее были предприняты попытки получить вариант iLOV со смещенными в область длинных волн спектральными полосами за счет мутации 489 глутамина, находящегося в хромофор-содержащей области, на лизин. [1] Было предсказано, что образование водородных связей между положительно заряженной аминогруппой лизина и атомами N5 и O4 хромофора флавинмононуклеотида должно приводить к сильному батохромному сдвигу. Однако позже было показано, что такая единичная мутация не является эффективной, поскольку гибкая боковая цепь лизина преимущественно находится в положении, отвернутом от хромофора. [2]

Цель данной работы – предложить новые варианты iLOV, обладающие батохромным сдвигом, используя методы молекулярного моделирования. Для этого проведен поиск компенсирующих замен, стабилизирующих водородные связи между аминогруппой 489 лизина и атомами N5 и O4 флавина. Для дальнейшего увеличения батохромного сдвига проведены замены хромофора на аналоги флавина (8-аминофлавин, 8-метиаламинофлавин и 1-деазафлавин) с полосами поглощения и испускания, лежащими в более длинноволновой области, в дополнение к точечным мутациям аминокислот.

### Методика эксперимента

Для проверки стабильности водородных связей между аминогруппой 489 лизина и атомами N5 и O4 хромофора в новых вариантах iLOV использовался метод молекулярной динамики. Системы со стабильными водородными связями были изучены подробнее. Для более детального исследования применялся метод молекулярной динамики с потенциалами комбинированного метода квантовой механики/молекулярной механики (КМ/ММ) потенциалами. Для оценки спектральных сдвигов в отобранных системах были локализованы минимумы на поверхностях основного  $S_0$  и первого возбужденного  $S_1$  электронных состояний. Оптимизация геометрии в основном электронном состоянии проводилась методом КМ/ММ в варианте DFT/PBE0-D3/cc-pvdz/AMBER. Минимумы в  $S_1$  состоянии локализовались для молекулярных кластеров, составленных из квантовых частей, полученных в расчетах оптимизации геометрии в основном электронном состоянии. Градиенты и силы рассчитывались с использованием sa-CASSCF(2/2) (для флавина) и sa-CASSCF(4/4) (для остальных хромофоров) волновых функций. Вертикальные энергии переходов рассчитывались для молекулярных кластеров методами XMCQDPT2/sa2-CASSCF(2/2)/cc-pVDZ (для поглощения для 1-деазафлавина) и XMCQDPT2/sa2-CASSCF(12/12)/cc-pVDZ (в остальных случаях).

## Результаты и обсуждение

Полученные вертикальные энергии поглощения ( $S_{0,min} \rightarrow S_1$ ) и испускания ( $S_{1,min} \rightarrow S_0$ ) и сдвиги относительно исходного iLOV приведены в табл. 1. В данной работе показано, что возможно подобрать компенсирующие мутации, стабилизирующие боковую цепь 489 лизина в необходимом положении. На основе сдвигов, полученных для систем iLOV-K489a1, iLOV-K489a2 и iLOV-K489a3 можно предположить, что компенсирующие аминокислоты не должны обладать отрицательным зарядом. Новые варианты белка iLOV значительно расширяют палитру флавиносодержащих флуоресцентных белков, покрывая области 500-600 нм в видимом диапазоне и 700-860 нм в ближней ИК области. Также предложенные варианты могут быть применимы для дизайна FRET-систем.

Табл. 1. Энергии вертикальных переходов (в эВ)

Система	Хромофор и мутации	$S_{0,min} \rightarrow S_1$	Сдвиг	$S_{1,min} \rightarrow S_0$	Сдвиг
iLOV	флавин (FMN)	2.82	0	2.50	0
iLOV-K489	FMN, Q489K	2.84	+0.03	2.52	-0.01
iLOV-K489a1	FMN, Q489K/L470D/G487S	2.73	-0.08	2.50	-0.03
iLOV-K489a2	FMN, Q489K/L470E/L472N	2.77	-0.04	2.47	-0.06
iLOV-K489a3	FMN, Q489K/L470N/L472D	2.80	-0.01	2.43	-0.10
iLOV-K489t	FMN, Q489K/L470T	2.64	-0.17	2.33	-0.20
iLOV-K392	FMN, V392K/F410V/A426S	2.52	-0.29	2.35	-0.18
iLOV-a	8-аминофлавин (aFMN)	2.70	-0.12	2.27	-0.23
iLOV-m	8-метиламинофлавин (mFMN)	2.59	-0.23	2.19	-0.31
iLOV-d	1-дезафлавин (dFMN)	2.36	-0.46	1.73	-0.23
iLOV-aK392	aFMN, V392K/F410V/A426S/Q489A	2.42	-0.40	2.17	-0.33
iLOV-aK489ss	aFMN, Q489K/L470S/G487S	2.36	-0.46	2.08	-0.42
iLOV-mK392	mFMN, V392K/F410V/A426S	2.49	-0.33	2.24	-0.26
iLOV-mK489t	mFMN, Q489K/L470T	2.49	-0.33	2.30	-0.20
iLOV-mK489ss	mFMN, Q489K/L470S/G487S	2.54	-0.28	2.22	-0.28
iLOV-dK392	dFMN, V392K/F410V/A426S	2.09	-0.73	1.47	-1.03
iLOV-dK489tt	dFMN, Q489K/L470T/L472T	2.06	-0.76	1.44	-1.06

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова [3] при поддержке Российского научного фонда (проект 17-13-01051).

## Список литературы

- [1] Khrenova, M. G.; Nemukhin, A. V.; Domratcheva, T. Theoretical characterization of the flavin-based fluorescent protein iLOV and its Q489K mutant. *J. Phys. Chem. B* 2015, 119 16, 5176T. Shimura, M. Komori, H. Iwahara // *Solid State Ionics*. 1996. V. 86. P. 685–689.
- [2] Davari, M. D.; Kopka, B.; Wingen, M.; Bocola, M.; Drepper, T.; Jaeger, K. E.; Schwaneberg, U.; Krauss, U. Photophysics of the LOV-Based Fluorescent Protein Variant iLOV-Q489K Determined by Simulation and Experiment *J. Phys. Chem. B* 2016, 120, 3344–3352
- [3] Воеводин Вл.В., Жуматий С.А., Соболев С.И., Антонов А.С., Брызгалов П.А., Никитенко Д.А., Стефанов К.С., Воеводин Вад.В. Практика суперкомпьютера "Ломоносов" // *Открытые системы*. - Москва: Издательский дом "Открытые системы", 2012, 7, 36-39.

## Секция 2. "Квантовая химия элементарных реакций"

### Reaction mechanisms and rate constants of PAH growth in astrophysical environments

Mebel A.M.

*Department of Chemistry and Biochemistry, Florida International University, Miami, Florida 33199, USA*

The presentation will overview results of quantum chemical calculations of potential energy surfaces combined with RRKM-Master Equation calculations of reaction rate constants, carried out in order to unravel reaction mechanisms of the growth of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at temperatures and pressures relevant to the interstellar medium, to carbon-rich circumstellar environments, or to combustion. We will describe our recent efforts directed toward the development of a comprehensive mechanism of PAH growth and consider possible formation routes to three- and four-ring PAHs, such as anthracene, phenanthrene, helicene, triphenylene, etc., as well as the Hydrogen Abstraction-Cetylene Addition (HACA) and Hydrogen Abstraction-Vinylacetylene Addition (HAVA) growth mechanisms of larger PAHs. The computational results will be compared with the experimental findings by R. Kaiser's (University of Hawaii at Maui) and M. Ahmed's (LBL) groups utilizing a pyrolytic chemical reactor and product identification means of photoionization spectroscopy using the quasi-continuous tunable vacuum ultraviolet light from the Advanced Light Source. In particular, we will describe the  $C_{10}H_7$  (1-/2-naphthyl) +  $C_4H_4$  and  $C_{14}H_9$  (phenanthrenyl/anthracenyl) +  $C_4H_4$  reactions and show that they can form a variety of three- and four-ring PAHs even at very low temperatures in the interstellar medium. Alternatively, the HACA mechanism is feasible only in high-temperature circumstellar environments or in combustion. We will consider prototype  $C_2H_2$  addition steps as well as formation of phenanthrene from a biphenyl radical and formation of pyrene from a phenanthrenyl radical. The complementary nature of the HACA and HAVA mechanisms and their role in the build-up of two-dimensional graphene-type nanostructures and three-dimensional carbonaceous nanostructures holding corannulene units through the incorporation of five-membered rings will be discussed.

### Молекулярная спектроскопия из первых принципов: проблемы и достижения

Соломоник В.Г.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,  
Лаборатория квантовой химии НИИ термодинамики и кинетики химических процессов  
sol@isuct.ru*

Экспериментальная спектроскопия является одним из наиболее информативных источников сведений о структуре и динамике молекул. Интерпретацию наблюдаемых спектров спектроскописты обычно проводят, пользуясь результатами теоретического моделирования изучаемого объекта. В спектроскопических работах последних десятилетий такое моделирование принято осуществлять методами вычислительной квантовой химии. Вполне очевидно, что достоверность интерпретации спектра при этом напрямую зависит от уровня теории, использованной при построении модели. К сожалению, не редки случаи,

когда этот уровень оказывается неадекватным сложности изучаемого объекта. Кроме того, для многих важных для практики классов веществ само получение спектров сопряжено с серьезными, зачастую непреодолимыми трудностями технического характера. В этих обстоятельствах особую ценность приобретает возможность достаточно точного предсказания важнейших характеристик молекулярных спектров (частот и интенсивностей спектральных переходов) с помощью теории электронного строения вещества.

В данном сообщении представлены новые результаты исследований, выполняемых в Лаборатории квантовой химии ИГХТУ. Главным направлением этих исследований является развитие эффективных подходов к количественному квантово-механическому, из первых принципов описанию спектров и динамики молекул соединений переходных металлов, лантаноидов и актиноидов. Трудности моделирования спектров таких молекул обусловлены сложностью их электронного строения и заключаются в необходимости корректного учета очень сильных эффектов электронной корреляции, как динамической, так и нединамической, а также эффектов релятивизма, особенно спин-орбитального взаимодействия. Кроме того, наличие у большинства молекул соединений d и f-металлов множества низколежащих вырожденных и/или квазивырожденных электронных состояний приводит к проявлениям неадиабатических взаимодействий между ними и, как следствие, к непригодности приближения Борна–Оппенгеймера.

В докладе дан обзор способов преодоления перечисленных выше трудностей. В частности:

- 1) Описаны эффективные схемы высокоточного вычисления спектральных характеристик, основанные на совместном применении одноисходных (single-reference) и многоисходных (multi-reference) методов учета эффектов электронной корреляции.
- 2) Дан сравнительный анализ результатов моделирования молекулярных спектров с приближенным учетом спин-орбитальных эффектов по теории возмущений, а также с применением более строгих, двухкомпонентных или четырехкомпонентных релятивистских методов на основе гамильтониана Дирака–Кулона. Очерчены границы применимости приближенных способов учета спин-орбитального взаимодействия в неэмпирической молекулярной спектроскопии.
- 3) Изучена взаимозависимость величин корреляционных и релятивистских эффектов и сформулированы условия работоспособности составных (аддитивных) расчетных схем при неэмпирическом определении спектроскопических характеристик молекул соединений d и f-элементов.
- 4) Разработаны эффективные методы неэмпирического моделирования электронно-колебательно-вращательных (ровибронных) спектров молекул, обладающих множеством низколежащих электронных состояний, вовлеченных в сильные спин-орбитальные и неадиабатические взаимодействия, в том числе эффекты и псевдоэффекты Яна–Теллера.

В качестве иллюстрации описаны методы и результаты ab initio моделирования внутримолекулярной динамики и спектров галогенидов и оксидов некоторых d и f-металлов, в том числе тригалогенидов церия, тетрафторидов ванадия, ниобия и тантала, тетроксидов рутения и осмия, оксидов иттрия, тория и амерция.

*Исследования, результаты которых представлены в докладе, выполнены при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 4.3232.2017/4.6) и, отчасти, Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-53-12004).*

#### Список литературы

- [1] Solomonik V.G., Smirnov A.N., Navarkin I.S. // J. Chem. Phys. 2016. V. 144. 144307.
- [2] Solomonik V.G., Smirnov A.N. // J. Chem. Theory Comput. 2017. V. 13. P. 5240–5254
- [3] Васильев О.А., Соломоник В.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2018, Т. 61. Вып.3. С. 31–44.



## Квантово-химическое моделирование реакций внедрения в связь типа $\text{MY}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{MY}_2\text{H}_2$ ( $\text{M}=\text{C}, \text{Si}, \text{Al}, \text{B}$ и $\text{Y}=\text{H}, \text{F}, \text{Cl}$ ) и $\text{MY}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{MYH}_2^+$ ( $\text{M}=\text{C}, \text{Si}$ и $\text{Y}=\text{H}, \text{F}, \text{Cl}$ )

**Боженко К.В.,<sup>1</sup> Болдырев А.И.,<sup>2</sup> Куличенко М.Б.,<sup>2</sup> Утенышев А.Н.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия (bogenko@icp.ac.ru)*

<sup>2</sup> *Department of Chemistry and Biochemistry, Utah State University, Logan, Utah 84322, USA (a.i.boldyrev@usu.edu)*

Выполнены квантово-химические расчеты около двадцати поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) реакций внедрения в связь типа  $\text{MY}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{MY}_2\text{H}_2$  ( $\text{M}=\text{C}, \text{Si}, \text{Al}, \text{B}$  и  $\text{Y}=\text{H}, \text{F}, \text{Cl}$ ) и  $\text{MY}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{MYH}_2^+$  ( $\text{M}=\text{C}, \text{Si}$  и  $\text{Y}=\text{H}, \text{F}, \text{Cl}$ ). Показано качественное соответствие высот барьеров для оптимальных путей сближения реагентов в данных реакциях энергиям синглет-триплетных возбуждений  $\Theta(\text{MY}_2)=E(^1\text{A}_1 \rightarrow ^3\text{B}_1)$  в молекулах  $\text{MY}_2$  и  $\Theta=X^1\Sigma \rightarrow a^3\pi$  в катионах  $\text{MY}^+$ .

### Введение

В [1] было высказано предположение о качественном соответствии высот барьеров для оптимальных путей сближения реагентов в реакциях внедрения в связь типа  $\text{MY}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{MY}_2\text{H}_2$  ( $\text{M}=\text{C}, \text{Si}, \text{Al}, \text{B}$  и  $\text{Y}=\text{H}, \text{F}, \text{Cl}$ ) и  $\text{MY}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{MYH}_2^+$  ( $\text{M}=\text{C}, \text{Si}$  и  $\text{Y}=\text{H}, \text{F}, \text{Cl}$ ) энергиям синглет-триплетных возбуждений  $\Theta(\text{MY}_2)=E(^1\text{A}_1 \rightarrow ^3\text{B}_1)$  в молекулах  $\text{MY}_2$  и  $\Theta=X^1\Sigma \rightarrow a^3\pi$  в катионах  $\text{MY}^+$ . Работа посвящена доказательству данного предположения. Оно позволяет судить о соотношениях высот активационных барьеров в реакциях такого типа, не проводя сложных и длительных расчетов ППЭ, но опираясь на данные об энергиях  $\Theta$ , приведенных в справочной и периодической литературе, что представляет большой интерес для физической и квантовой химии. Одновременно с этим мы хотели дополнительно проверить справедливость нашей модели, позволяющей находить оптимальные пути сближения реагентов в реакциях данного типа, которые отвечают минимальным активационным барьерам. В результате расчетов ППЭ исследуемых реакций мы определили оптимальные пути сближения реагентов, и сопоставили их с энергиями  $\Theta=X^1\Sigma \rightarrow a^3\pi$ .

### Методика эксперимента

Расчеты ППЭ выполнены в приближении UHF/6-31G по программе GAUSSIAN-03 [2]. ППЭ рассчитывалась в виде функции двух координат: расстояния  $R$  от атома  $M$  ( $\text{C}$  или  $\text{Si}$ ) до центра связи молекулы  $\text{H}_2$  и угла между биссектрисой молекулярного угла  $\text{YMY}$  и линией, соединяющей атом  $M$  с центром связи молекулы  $\text{H}_2$ . В каждой точке с координатами  $(R, \alpha)$  проводилась оптимизация всех остальных структурных параметров систем  $\text{MY}_2 + \text{H}_2$ . Оптимизированные значения полной энергии в каждой точке ППЭ ( $E_{\text{tot}}$ ) уточнялись в приближении MP4/6-31G\* для продукта, изолированных реагентов и особых точек. В качестве особых точек рассматривалась окрестность переходного состояния на данной ППЭ. Уточнение положения переходного состояния для каждой реакции осуществлялось с помощью процедуры поиска переходного состояния (TS). Проверка достоверности переходного состояния выполнялась с помощью процедуры IRC. Энергии вертикальных синглет-триплетных возбуждений  $\Theta(\text{MY}_2)=E(^1\text{A}_1 \rightarrow ^3\text{B}_1)$  в молекулах  $\text{MY}_2$  и  $\Theta=X^1\Sigma \rightarrow a^3\pi$  в катионах  $\text{MY}^+$  рассчитаны нами в приближении MP4(SDQ)/6-31G\* и хорошо согласуются с экспериментальными данными.

### Результаты и обсуждение

На рис. 1-3 приведены графики соответствия высот барьеров и синглет триплетных возбуждений  $\Theta(\text{MY}_2)=E(^1\text{A}_1 \rightarrow ^3\text{B}_1)$  в молекулах  $\text{MY}_2$  и  $\Theta=X^1\Sigma \rightarrow a^3\pi$  в катионах  $\text{MY}^+$  в исследуемых реакциях.

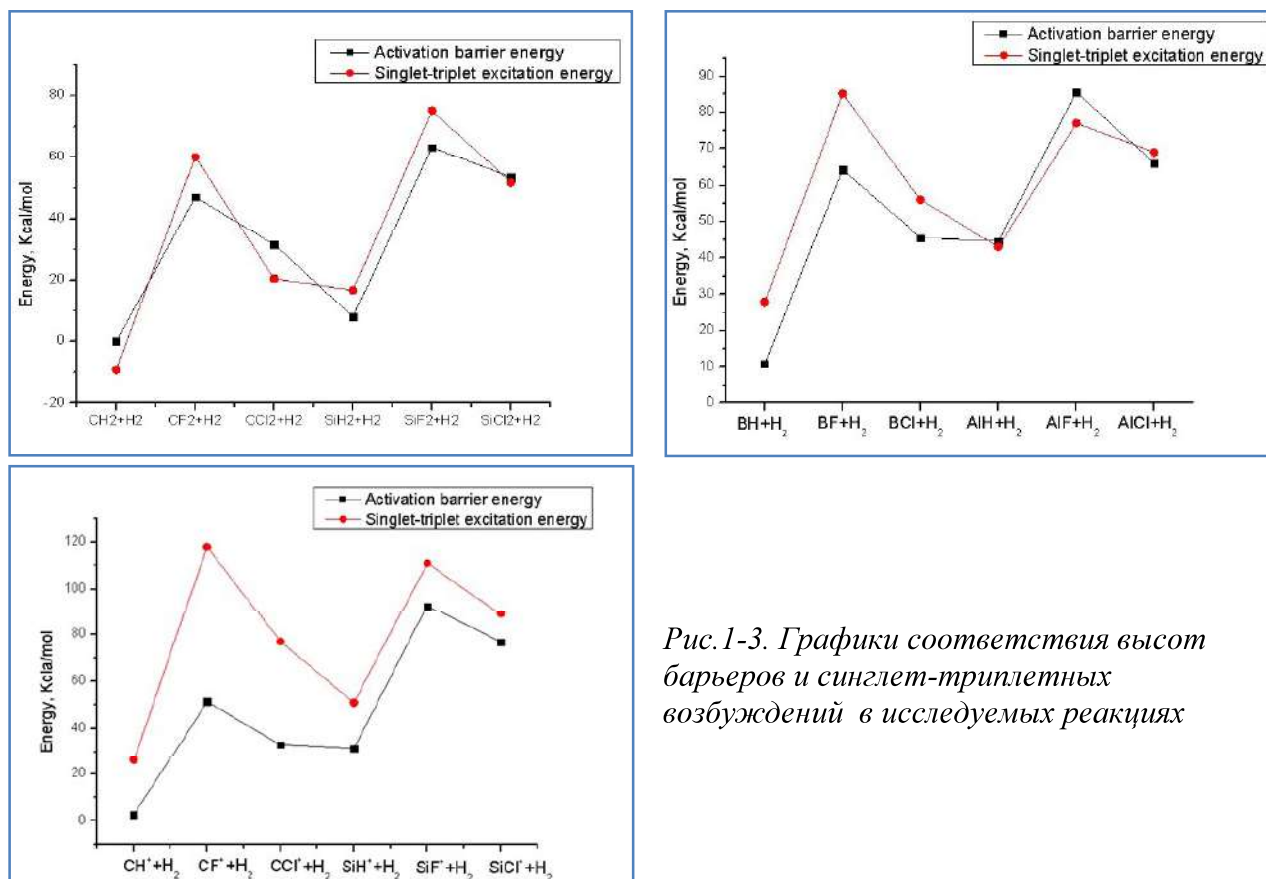


Рис. 1-3. Графики соответствия высот барьеров и синглет-триплетных возбуждений в исследуемых реакциях

Из рис. 1-3 видно, что имеет место качественное соответствие высот активационных барьеров в исследуемых реакциях энергиям вертикальных синглет-триплетных возбуждений  $\Theta(MY_2)=E({}^1A_1 \rightarrow {}^3B_1)$  в молекулах  $MY_2$  и  $\Theta = X^1\Sigma \rightarrow a^3\Pi$  в катионах  $MY^+$ . Таким образом, наше предположение подтверждено.

### Литература

1. Боженко К.В. Химическая физика, т.14, №12, с.3, 1995.
2. M. J. Frisch et al., *Gaussian 03* (Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2003).

## Delocalized Bonding in Chemistry

**Boldyrev A. I.**

*Institute of Physical and Organic Chemistry, Southern Federal University, 194/2 Stachka Avenue, 344090 Rostov-on-Don, Russian Federation*

*Department of Chemistry and Biochemistry, Utah State University, Old Main Hill 300, Logan, Utah 84322, USA (e-mail: a.i.boldyrev@usu.edu)*

Canonical Molecular Orbitals (CMO) obtained by either the Hartree-Fock method or by the Density Functional Theory are completely delocalized over the whole chemical system. When systems are getting larger it is hard to interpret CMOs. Chemist on the other side prefer to use localized bonding based on Lewis model which operates with lone pairs and two-center two-electron (2c-2e) bonds. When Lewis model works, interpretation of chemical bonding is simple. However, more and more new chemical systems cannot be represented by a single Lewis model. The resonance description may be used in those cases, but it becomes very challenging for structurally complex chemical species. We recently introduced two new theoretical methods: Adaptive Natural Density Partitioning (AdNDP)<sup>1</sup> and Solid State Adaptive Natural Density Partitioning (SAdNDP)<sup>2</sup>, which allow to express chemical bonding in terms of localized (1c-2e and 2c-2e) classical lone pairs and bonds as well as delocalized (multi-center nc-2e) bonds. We initially search for all lone pairs, core electrons and 2c-2e bonds with good occupation numbers. In the ideal Lewis model occupation numbers correspond to 2 (an electron pair). After that we look for multicenter bonds still trying to use as small number of centers as possible, though in principle delocalized bonds can be delocalized over the whole chemical system. In my talk I will show how AdNDP and SSAdNDP methods allow us to use both localized and delocalized bonding elements for rationalization of chemical bonding in difficult cases of organic molecules, bare and embedded clusters, two-dimensional sheets and solids. I will discuss examples of delocalized bonding with 3c-2e bonds in supertetrahedral aluminum – a new allotropic ultralight crystalline form of aluminum, 4c-2e bonds in two-dimensional borane BH, 9c-2e and 10c-2e bonds in the transition metal centered boron wheel clusters CoB<sub>9</sub><sup>-</sup> and TaB<sub>10</sub><sup>-</sup>, respectively, 8c-2e bonds in sodium vacancies in the high-pressure Na<sub>2</sub>He compound, 6c-2e and 5c-2e bonds in oxygen vacancies in the bulk and on the surface of MgO crystal and other cases. AdNDP and SSAdNDP both provide a very efficient and visual approach to represent chemical bonding and could be used for research and for teaching chemistry.

### Acknowledgements

This research was supported by the National Science Foundation (CHE-1664379) and by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (agreement no. 14.Y26.31.0016).

### References

1. D. Yu. Zubarev, A. I. Boldyrev, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008, 10, 5207.
2. T. R. Galeev, B. D. Dunnington, J. R. Schmidt, A. I. Boldyrev, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, 15, 5022.

## Молекулярно-динамическое моделирование напыления тонких пленок, состоящих из слоев с чередующейся плотностью

**Григорьев Ф.В.<sup>1</sup>, Сулимов В.Б.<sup>1</sup>, Тихонравов А.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> НИВЦ МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия (fedor.grigoriev@gmail.com)

### Введение

Оптические покрытия представляют собой совокупность плоскопараллельных слоев, состоящих из пленок с чередующимися значениями показателя преломления. Такое чередование можно обеспечить за счет использования различных материалов при напылении оптических покрытий. Также вариация показателя преломления может быть достигнута путем вариации плотности напыляемых пленок. Напыление потоком осаждаемых атомов, направленных к подложке под большим углом между скоростью и нормалью к поверхности (GLAD-напыление, [1,2]), приводит к формированию высокопористых пленок, показатель преломления которых существенно ниже показателя преломления пленок, полученных напылением перпендикулярно к поверхности подложки. Ранее [3] было проведено молекулярно-динамическое (МД) моделирование GLAD-напыления пленок диоксида кремния. В настоящей работе проведено МД моделирование пленки, состоящей из чередующихся слоев с высокой и низкой плотностью.

### Метод моделирования

Моделирование проведено методом классической МД. Использовались те же параметры, что и в [3]. Угол между направлением скорости потока осаждаемых атомов и перпендикуляром к поверхности при GLAD напылении  $\alpha = 80^\circ$ , при нормальном напылении  $\alpha = 0^\circ$ . Энергия осаждаемых атомов кремния  $E = 10$  эВ, температура подложки 300 К.

Расчеты проведены с использованием ресурсов суперкомпьютерного центра МГУ им. М.В. Ломоносова[4].

### Результаты и обсуждение

Слой с чередующейся плотностью был получен следующим образом. После того, как толщина GLAD-пленки достигла 40 нм, дальнейшее напыление осуществлялось потоком атомов, направленным перпендикулярно подложке, вплоть до толщины пленки, равной примерно 70 нм. После этого поток осаждаемых атомов вновь был направлен под углом  $80^\circ$ .

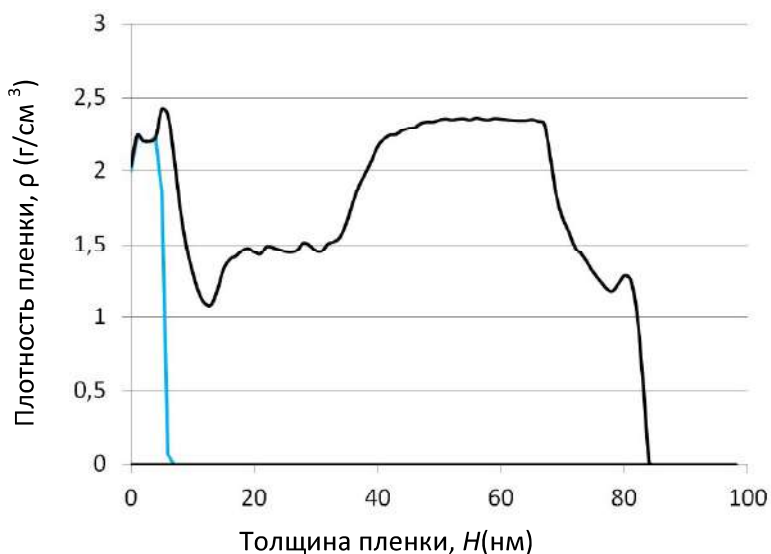


Рисунок 1. Профиль плотности растущей пленки.

Профиль плотности напыленной пленки показан на рис. 1. В соответствии с полученными ранее результатами моделирования [3] и экспериментальными данными [1,2], плотность GLAD-пленки существенно ниже плотности пленки, полученной нормальным напылением. Толщина переходного слоя между фазами с различной плотностью составляет около 10 нм, что существенно превышает толщину переходного слоя между пленкой и подложкой и пленкой и газовой фазой в вакуумной камере. Плотность пленки, полученной нормальным напылением на GLAD-пленку, совпадает с плотностью пленки, полученной нормальным напылением на подложку из стеклообразного диоксида кремния.

Атомистическая структура чередующихся слоев показана на Рис. 2. При переходе от GLAD-напыления к нормальному напылению осаждаемые атомы не заполняют пустот, разделяющих наклонные колонны, сформированные на подложке при GLAD-напылении. Таким образом, при смене режима напыления структура ранее напыленных слоев в целом сохраняется. При обратном переходе от нормального к GLAD-напылению снова формируются наклонные колонны толщиной 10-20 нм. Отметим, что углы наклона колонн в верхнем и нижнем GLAD-слое при прочих равных параметрах моделирования отличаются.

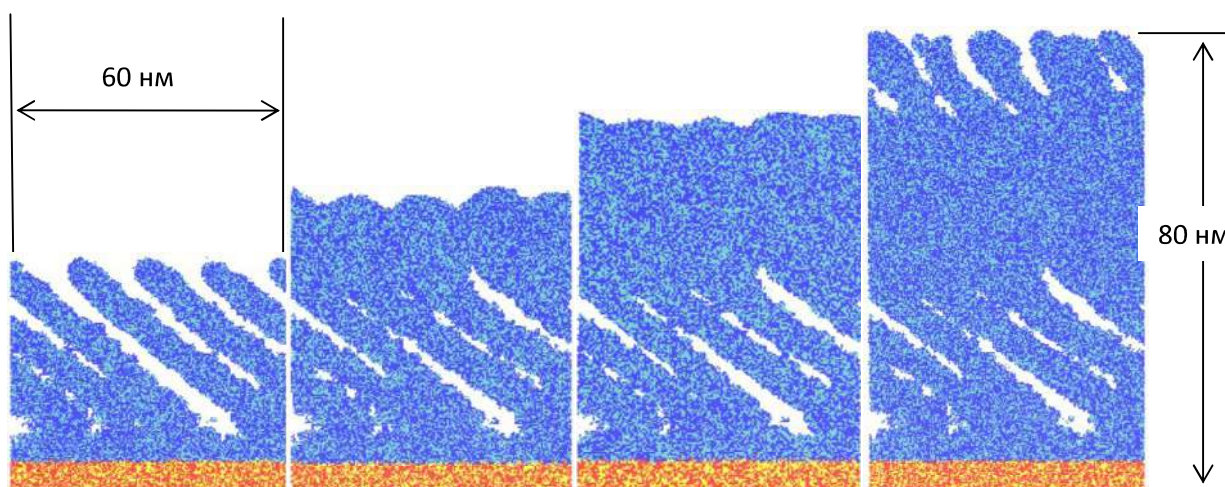


Рисунок 2. Атомистическая структура растущей пленки диоксида кремния, состоящей из чередующихся слоев GLAD-пленок и пленок, полученных нормальным напылением.

Отжиг пленки, проведенный методом, описанным в [3], наиболее существенное влияние оказывает на слой пленки с высокой плотностью. Рост температуры отжига сопровождается уменьшением плотности, максимальная величина  $|\Delta\rho|$  составляет  $0,3 \text{ г/см}^3$ . Также сглаживается скачок плотности в переходном слое между подложкой и пленкой.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант 19-11-00053.

### Список литературы

- [1]. K. Robbie, M.J. Brett, A. Lakhtakia, Chiral sculptured thin films, Nature 384 (1996)
- [2]. W. Trottier-Lapointe, O. Zabeida, T. Schmitt, L. Martinu, Ultralow refractive index optical films with enhanced mechanical performance obtained by hybrid glancing angle deposition, Appl. Opt. 55 (2016) 8796–8805.
- [3]. Grigoriev F.V., Sulimov V.B., Tikhonravov A.V. Atomistic simulation of the glancing angle deposited thin films. J. of N.-Cr. Sol.512,98-102(2019).
- [4]. Sadovnichy, V., Tikhonravov, A., Voevodin, V.I., Opanasenko, V.: "Lomonosov": Supercomputing at Moscow State University. In: Contemporary High Performance Computing: From Petascale toward Exascale. pp. 283–307. Chapman & Hall/CRC Computational Science, CRC Press, Boca Raton, United States (2013).

## **Водород-аккумулирующие наноразмерные материалы на основе магния и алюминия: поиск корреляции между экспериментом и расчетом**

**Фурсиков П.В., Чаркин О.П., Тарасов Б.П.**

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия (fpv@icp.ac.ru)*

В докладе представлены современные подходы к получению и исследованию новых водород-аккумулирующих материалов на основе магния и алюминия, призванные преодолеть недостатки, препятствующие практическому использованию таких материалов для хранения водорода. В Лаборатории водородного аккумулирования энергии ИПХФ РАН проводятся работы по поиску металлгидридных материалов с высоким содержанием водорода, сочетающие экспериментальные исследования и квантовохимические расчеты.

В экспериментально получаемых материалах частицы металлов и композитов имеют субмикронные размеры, изолированы друг от друга («наноконфаймент») и покрыты теплопроводящими наноструктурами с нанесенными каталитическими кластерами. При этом наличие катализатора ускоряет процесс гидрирования, а покрытие теплопроводящими наноструктурами обеспечивает теплоперенос между частицами и препятствует спеканию наночастиц при нагревании.

Квантовохимические расчеты поверхностей потенциальных энергий элементарных реакций взаимодействия с водородом кластеров Mg и Al, в том числе и допированных другими атомами, позволяют находить стабильные формы водородсодержащих кластеров, энергетически выгодные пути протекания таких реакций, а также перспективные для гидрирования состав и структуру кластеров.

Объектами экспериментальных исследований являются эвтектические сплавы магния и алюминия и их порошковые композиты, в которых (1) изменена микроструктура и увеличена протяженность межфазных границ и достигнуто наноструктурированное состояние зерен металлов, (2) введены каталитические добавки (3d переходные и редкоземельные металлы и их оксиды), (3) присутствуют углеродные добавки, позволяющие стабилизировать наноструктурированное состояние в процессах сорбции и десорбции водорода и улучшить теплоперенос в композитах [1–4]. С помощью программируемой термодесорбции, изучения PCT изотерм, пошагового гидрирования поверхности компактных образцов, *in situ* рентгенофазового анализа и методов металлографии выявлены особенности взаимодействия эвтектических магниевых сплавов и композитов на их основе с водородом.

Для эвтектических сплавов Mg-Ni, Mg-La-Ni и Mg-Mn-Ni объяснено влияние на их водородсорбционные свойства модифицированной структуры, которую можно достичь интенсивной пластической деформацией. Улучшение кинетики гидрирования наблюдается для сплавов, которые имеют высокодисперсную микроструктуру, увеличенную протяженность межфазных границ, субмикро- и наноразмерные кристаллиты, а образующиеся на начальном этапе гидридные фазы  $\text{LaH}_x$  и  $\text{Mg}_2\text{NiH}_x$  способствуют более быстрой диффузии водорода [2, 4]. Каталитическая роль никеля обсуждается на примерах данных, полученных как в ходе экспериментальных работ, так и квантовохимических расчетов. Объектами квантовохимических расчетов, проводимых в рамках метода функционала плотности, выбраны молекулярные кластеры: для реакций дегидрирования – бинарный  $\text{Mg}_{23}\text{H}_{40}$  и допированные  $\text{LMg}_{22}\text{H}_{40}$  (L = Ni или Ti), для реакций гидрирования – кластеры  $\text{Mg}_{18}$  и  $\text{Mg}_{17}\text{Ni}$ .

С помощью квантовохимических расчетов поверхности потенциальной энергии в рамках метода функционала плотности исследован механизм элементарных реакций диссоциативного присоединения молекулы  $\text{H}_2$  к *κ*-алюминидным кластерам  $\text{Al}_{12}\text{M}$  (тип  $\text{Al}_{13}$ ) с разной структурой и мультиплетностью, допированным периферийными атомами C, а также непереходных и легких 3d-металлов: Si, Ge и Ti [5–8]. Локализованы интермедиаты и переходные состояния, рассчитаны их энергии и активационные барьеры. Найдена

критическая зависимость барьеров от мультиплетности электронного состояния. Так, было показано, что допирование Ti уменьшает энергию активации до нескольких ккал/моль в низкоспиновом и до 8–10 ккал/моль в высокоспиновом состояниях. Аналогичные расчеты ППЭ для реакции H<sub>2</sub> с более крупным кластером TiAl<sub>64</sub> не меняют качественной картины. Результаты расчетов способствуют пониманию установленной экспериментально высокой каталитической активности небольших добавок соединений титана в процессах разложения композитов на основе гидридов AlH<sub>3</sub>. Так, в экспериментальных работах было исследовано влияние добавок Ti, TiH<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub> на процесс термического разложения композитов на основе AlH<sub>3</sub>. Показано, что экстремумы на кривых термодесорбции, отвечающие максимальной скорости выделения водорода композитами с добавками как самого титана, так и его гидроксида и оксида, существенно смещены в сторону более низких температур по сравнению с композитами AlH<sub>3</sub> без добавок.

Таким образом, результаты квантовохимических расчетов способствуют более глубокому пониманию процессов, происходящих с участием водорода, на поверхности нано- и микроразмерных металлических частиц, а также каталитической роли допантов в этих процессах. Комплекс полученных в ходе работ данных позволяет выявить особенности взаимодействия водорода с изучаемыми материалами, а нахождение «точек корреляции» результатов, полученных в ходе экспериментальных и теоретических исследований, дает возможность проводить целенаправленный поиск новых материалов на основе легких металлов для хранения водорода в связанном состоянии с улучшенными водород-сорбционными свойствами.

Приведены результаты работ, выполненных в рамках Госзадания № 0089-2019-0007 и при поддержке РФФИ (проекты № 18-03-01156-а и № 16-29-06197-офи\_м)

#### Список литературы

- [1] П.В. Фурсиков, Б.П. Тарасов // Изв. АН. Сер. хим. 2018. №2. С. 193.
- [2] D.N. Borisov, P.V. Fursikov, B.P. Tarasov // Int. J. Hydrogen Energy. 2011. V.36, No.1. P.1326.
- [3] A.A.Poletaev, R.V.Denys, J.P.Maehlen, J.K.Solberg, B.P.Tarasov, V.A.Yartys // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. V.37, No.4. P.3548.
- [4] B.P.Tarasov, A.A.Arbutov, S.A.Mozhzhuhin, A.A.Volodin, P.V.Fursikov, M.V.Lototsky, V.A.Yartys // Int. J. Hydrogen Energy. 2019, in press.
- [5] О.П. Чаркин, В.К. Кочнев, Н.М. Клименко // Ж. неорг. хим. 2009. Т.54.С.1345.
- [6] В.К. Кочнев, О.П. Чаркин, Н.М. Клименко // Ж. неорг. хим. 2010. Т.55. С.68.
- [7] А.А. Михайлин, О.П. Чаркин, Н.М. Клименко // Ж. неорг. хим. 2015. Т. 60, С. 1354.
- [8] О.П. Чаркин, Н.М. Клименко // Ж. неорг. хим. 2018. Т. 63. С. 479.

## Свойства гидридов плутония по данным теории функционала плотности

**Рыкунов А.А., Емелин Д.А.**

*Российский Федеральный Ядерный Центр — ВНИИ технической физики  
им. академ. Е.И. Забабахина, Снежинск, Россия (arykounov@gmail.com)*

Водородная коррозия плутония — чрезвычайно быстропротекающий процесс, сопровождаемый выделением большого количества тепла. Образующиеся при этом продукты легко диспергируются, что приводит к опасности радиоактивного загрязнения значительных площадей. Поэтому понимание физических процессов, протекающих при коррозии плутония, имеет существенное значение для защиты персонала и окружающей среды при обработке и хранении материалов на основе этого металла.

После сорбции молекулярного водорода на поверхности металлического плутония и его расщепления происходит диффузия атомов в материале. При этом образуется непрерывный ряд твёрдых растворов состава  $PuH_x$ ,  $1,9 \leq x \leq 3$ . В данной работе, используя первопринципный подход (метод псевдопотенциалов в рамках теории функционала плотности), нами были рассмотрены термодинамические свойства некоторых гидридов  $\delta$ -Pu с относительным мольным содержанием водорода от 0,25 до 3. При определении относительной стабильности различных структур варьировалась как ориентация магнитных моментов на атомах плутония, так и положение атомарного водорода в решетке. Кроме того, был проанализирован эффект от включения поправки на электронную корреляцию в рамках модели Хаббарда.

Барьеры диффузии атомарного водорода в решетке плутония рассчитывались двумя способами. В первом случае атом водорода пошагово перемещался из одной поры в другую без релаксации структуры, и для каждой точки определялась энергия. Второй, более реалистичный, подход опирался на метод подталкиваемой упругой ленты (nudged elastic band, NEB), при котором происходит одновременная оптимизация геометрических параметров всех структур на пути диффузии с целью поиска оптимальной конфигурации сечения поверхности потенциальной энергии вдоль пути реакции. Обнаружено, что по мере увеличения мольной доли водорода изменяются не только высоты барьеров, но и относительная устойчивость различных типов пор в решетке  $\delta$ -Pu. Полученные энергетические профили в дальнейшем могут быть использованы для построения и верификации потенциала классической молекулярной динамики, позволяющей анализировать диффузию водорода с учётом зеренной структуры материала.



## **Эффекты электронной корреляции в молекулах тригалогенидов лантаноидов, обладающих множеством низколежащих возбужденных электронных состояний**

**Наваркин И.С., Смирнов А.Н., Соломоник В.Г.**

*Ивановский государственный химико-технологический университет,  
Лаборатория квантовой химии НИИ термодинамики и кинетики химических процессов  
sol@isuct.ru*

Соединения лантаноидов, в том числе тригалогениды, находят широкое применение в ряде важных отраслей химии. Знание строения и свойств молекул этих соединений необходимо для прогнозирования и оптимизации химических процессов с их участием. Трудности экспериментального изучения молекул, существующих в высокотемпературной газовой фазе тригалогенидов лантаноидов, делают квантовую химию важнейшим, а во многих случаях и единственным инструментом исследования этих молекул. Достаточно точное теоретическое описание молекул соединений лантаноидов тоже представляет собой очень трудную задачу из-за сложности их электронного строения, сильных корреляционных и релятивистских эффектов, в том числе эффектов спин-орбитального взаимодействия.

В нашей работе на примере тригалогенидов празеодима  $\text{PrX}_3$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) выполнен сравнительный анализ возможностей разных методов учета электронной корреляции при описании строения молекул соединений лантаноидов, обладающих множеством низколежащих вырожденных и квазивырожденных электронных состояний. Мы рассмотрели следующие методы: многоконфигурационный метод самосогласованного поля CASSCF, второй и третий порядки многоисходной теории возмущений Релея–Шрёдингера (CASPT2 и CASPT3), метод взаимодействующих конфигураций, однократно и двукратно возбужденных относительно многих исходных конфигураций, (MRCISD), и тот же метод, но включающий поправку к энергии на четырехкратные возбуждения (MRCISD+Q). Наряду с общепринятым вариантом CASPT2 мы испытали ряд других вариантов реализации этого метода, в том числе SS-SR-CASPT2 (single-state single-reference), MS-MR-CASPT2 (multi-state multi-reference) и XMS-CASPT2 (extended multi-state). Для рассматриваемого класса молекул они не показали каких-либо преимуществ по сравнению с обычным вариантом CASPT2.

Эффекты спин-орбитального взаимодействия были найдены двумя способами: в духе теории возмущений методом диагонализации полного спин-орбитального оператора Брейта–Паули в базисе состояний, вычисленных методом CASSCF или MRCISD; в приближении HF-DC с применением четырехкомпонентного релятивистского гамильтониана Дирака–Кулона.

При оценке работоспособности различных корреляционных методов в качестве эталона мы использовали результаты расчетов методом MRCISD+Q. Анализ результатов вычислений приводит к следующим выводам.

1) Энергии адиабатических электронных возбуждений  $T_e$  (приведены в таблице 1) и характеристики эффекта Яна–Теллера в орбитально-вырожденных электронных состояниях рассматриваемых молекул с достаточно высокой точностью могут быть получены методом CASSCF, т.е. без учета динамической электронной корреляции.

2) Динамическая корреляция движения электронов вносит значительный вклад в характеристики потенциалов неплоского изгиба молекул  $\text{PrX}_3$ . Например, метод CASSCF приводит к ошибочному выводу о плоской конфигурации ядер в большинстве низших электронных состояний молекулы  $\text{PrF}_3$ , тогда как корреляционные методы предсказывают пирамидальное строение для всех низколежащих электронных состояний этой молекулы (см. рис. 1). Как и при вычислении величин  $T_e$ , второй порядок теории возмущений, CASPT2, здесь сильно преувеличивает корреляционные эффекты. Достаточно точное описание

потенциалов неплоского изгиба достигается лишь на уровне CASPT3. При описании строения таких молекул методом MRCI следует учитывать поправку +Q на квартичные возбуждения.

Табл. 1. Относительные энергии,  $\text{см}^{-1}$ , низших электронных состояний молекулы  $\text{PrF}_3$

Метод	$X^3A_2'$	$A^3E''$	$B^3E'$	$C^3A_1''$	$D^3A_2''$	$E^3E'$	$F^3E''$
CASSCF	0	30	245	886	1055	1944	2100
CASPT2	0	46	424	711	740	1966	2051
CASPT3	0	24	223	905	1005	1955	2037
MRCISD	0	23	225	912	1038	1991	2072
MRCISD+Q	0	25	233	933	1022	1988	2033

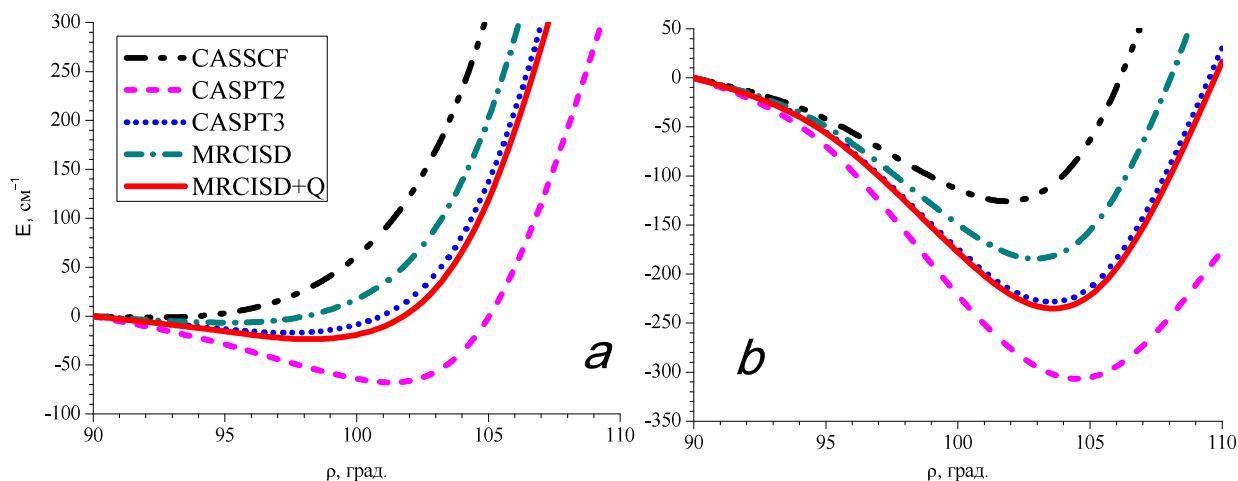


Рис. 1. Сечения поверхностей потенциальной энергии вдоль координаты неплоского изгиба молекулы  $\text{PrF}_3$ : электронные состояния  $X^3A_2'$  (a) и  $E^3E'$  (b).

3) Учет динамической электронной корреляции приводит к заметному сокращению равновесных межъядерных расстояний  $r_e(\text{Pr}-\text{X})$ . Метод CASPT2 заметно преувеличивает вклад электронной корреляции в величины  $r_e(\text{Pr}-\text{X})$ , а результаты метода CASPT3 очень близки к результатам более трудоемких расчетов в приближении MRCISD+Q.

4) Спин-орбитальное взаимодействие, приводящее к расщеплению перечисленных в Таблице 1 семи низших электронных состояний молекулы  $\text{PrX}_3$  на 22 спин-связанных состояния, с достаточно высокой точностью можно учесть с помощью оператора Брейта-Паули и волновых функций, полученных методом CASSCF.

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

## Теоретическое моделирование реакций ступенчатого присоединения молекул H<sub>2</sub> к магниевым кластерам Mg<sub>18</sub> и Mg<sub>17</sub>Ni

Мальцев А. П.<sup>1,2</sup>, Чаркин О.П.<sup>2</sup>,

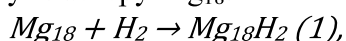
<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, г. Москва

<sup>2</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

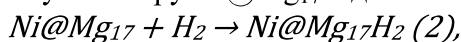
E-mail: maltsevalexsej@gmail.com

### Введение

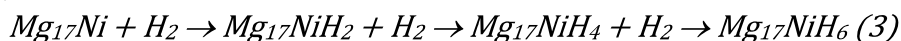
Магний – перспективный материал для хранения водорода в связанном состоянии благодаря доступности, экологической чистоте, высокой емкости образующихся гидридов (7,6 масс.), их обратимости, однако он уступает альтернативным материалам по кинетическим характеристикам. Улучшение кинетических свойств достигается при введении катализирующих добавок переходных *d*-металлов, в частности никелем, и при изменении микроструктуры зерен за счет их измельчения до субмикронных или нанометровых размеров и увеличения межфазной границы [1]. Экспериментальные исследования реакций на наноуровне сталкиваются с серьезными трудностями, и значительную помощь при моделировании механизмов реакций магния с водородом могут оказать квантово-химические расчеты. Настоящая работа посвящена DFT-расчетам поверхностей потенциальной энергии вдоль минимальных энергетических путей реакции диссоциативного присоединения молекулы водорода к гомоядерному кластеру Mg<sub>18</sub>:



к эндоэдральному допированному кластеру Ni@Mg<sub>17</sub> с допантом внутри магниевых каркаса:



а также трех циклов



### Расчетные методы

Все расчеты выполнялись с помощью программы GAUSSIAN-09 в приближении BP86 с базисом 6-31G\*. Характер переходных состояний и локальных минимумов ППЭ контролировался наличием мнимой частоты у первых и отсутствием мнимых частот у последних, а также расчетами вдоль внутренней координаты реакции с помощью процедуры irc.

### Результаты и обсуждение

Каталитические циклы [2] включают в себя: **A,B,C** – физическую адсорбцию и активацию молекулы H<sub>2</sub>; **D,E** – хемосорбцию с разрывом молекулы H<sub>2</sub> и образованием связей Ni-H; и **F-I** – перенос атомов водорода от Ni к соседним атомам Mg с «очисткой» атома Ni и подготовкой его к присоединению следующей молекулы H<sub>2</sub>. Рассчитаны структуры, колебательные и энергетические параметры интермедиатов и переходных состояний вдоль минимального энергетического пути этих реакций. Найдено, что допирование кластера Mg<sub>18</sub> экзоэдральным атомом никеля снижает активационный барьер диссоциативного присоединения молекулы H<sub>2</sub> в пять раз (до нескольких ккал/моль) по сравнению с барьером гидрирования гомоядерного кластера Mg<sub>18</sub>. С увеличением числа циклов (3) активационные барьеры увеличиваются, а энергетический выход реакции уменьшается в пределах ~2 – 4 ккал/моль (рис. 1).

Допирование эндоэдральным атомом Ni сопровождается двукратным понижением барьера и двукратным выигрышем энергии на стадии сорбции H<sub>2</sub> с одновременным увеличением барьеров на стадии очистки активного ребра, которые ограничивают смещения атомов H по поверхности каркаса.

В отличие от гомоядерных кластеров Mg<sub>17</sub> и Mg<sub>18</sub>, где барьеры поверхностной миграция атомов H малы, у допированного кластера Mg<sub>17</sub>Ni на стадии **F-I** переноса атомов H и «очистки» допанта рассчитанные барьеры достигают ~7 – 10 ккал/моль, так что стадия **F-I** оказывается лимитирующей у всех трех циклов (3).

Как показывает сравнение диаграмм реакций (1), (2) и (3а) (рис.2), при переходе допанта из эндоэдральной позиции в экзоэдральную (Ni@Mg<sub>17</sub> → NiMg<sub>17</sub>) барьер сорбции резко уменьшается с ~15 до ~3.5 ккал/моль и лимитирующая стадия реакции гидрирования меняется с сорбционной на миграционную.

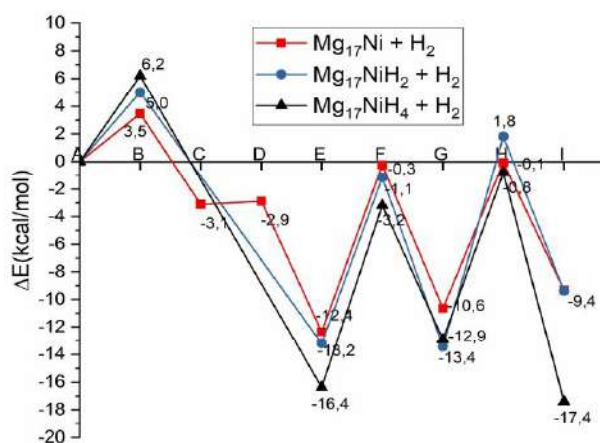


Рис 1. Энергетическая диаграмма присоединения Mg<sub>17</sub>Ni + nH<sub>2</sub> (n=1-3) (BP86/6-

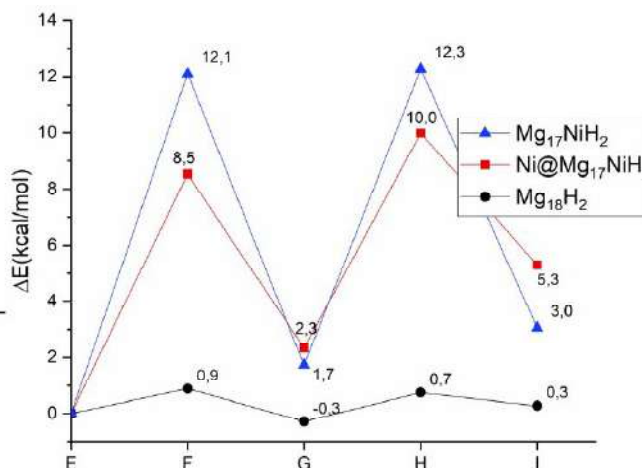
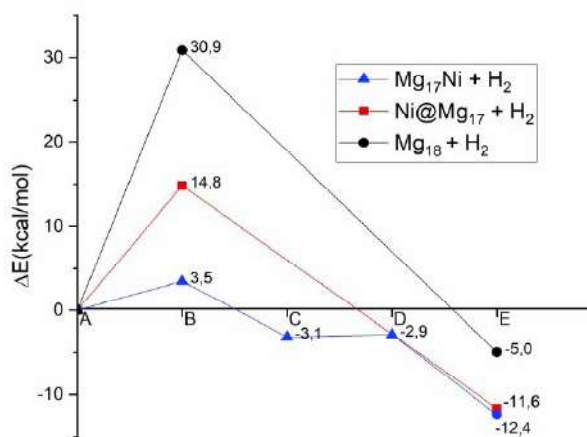


Рис. 3 Энергетическая диаграмма сорбционной (а) и миграционной (б) стадий на пути каталитического цикла гидрирования (BP86/6-31G\*)

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 0089-2019-0007 и при поддержке РФФИ (проект № 18-03-01156-а).

### Литература

1. Фурсиков П. В., Тарасов Б. П. // Известия Академии наук. Серия химическая, 2018. №. 2. С. 193.
2. Михайлин А. А., Чаркин О. П., Клименко Н. М. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. N.10. С.1354.

## DFT-исследование реакционной способности и поляризуемости фуллеренов и их производных

Сабилов Д.Ш.

<sup>1</sup> *Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия (dizno@mail.ru)*

В докладе представлены результаты проводимых квантовохимических исследований процессов с участием фуллеренов – реакций радикального присоединения к  $C_{60}$  и  $C_{70}$  и последующих трансформаций фуллеренильных радикалов, присоединения карбеноидных частиц и молекул к  $C_{60}$  с образованием полиаддуктов, процессов образования эндоэдральных комплексов  $nHe@C_{60/70}$  ( $n = 1$  и  $2$ ). Обсуждаются возможности применения поляризуемости соединений фуллеренов для решения задач материаловедения и теоретической астрохимии.

Фуллерены обладают богатой сферической системой  $\pi$ -электронов, которая во многом определяет их физические и химические свойства. Вместе с тем, большое число реакционных центров в молекулах фуллеренов, их высокая и часто практически одинаковая реакционная способность обуславливают низкую селективность реакций присоединения к фуллеренам как по связям (реакции  $[2+n]$ -циклоприсоединения), так и по атомам (реакции радикального присоединения). В связи с этим для изучения механизмов реакций фуллеренов и широко используются методы квантовой химии.

Нами было проведено теоретическое изучение реакций присоединения к фуллеренам  $C_{60}$  и  $C_{70}$  алкильных, пероксильных, фосфонильных, *o*-карборанильных радикалов, диазометана и озона [1–6]. Основным методом квантовохимических расчётов был выбран метод теории функционала плотности PBE/3 $\zeta$  (программа ПРИРОДА-11 [7, 8]), корректно воспроизводящий известные экспериментальные данные о строении и физико-химических свойствах  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  и их производных.

В докладе обсуждаются рассчитанные активационные и термодинамические параметры начальных стадий присоединения радикалов и молекул и их корреляция с индексами кривизны и углами пирамидальности реакционных центров в молекулах фуллеренов. Эти структурные дескрипторы универсальны, поскольку позволяют в рамках одной корреляции рассматривать реакционную способность фуллеренов разного строения (как с изолированными, так и с неизолированными пятичленными циклами) [1, 2].

Дальнейшее направление реакций радикального присоединения (присоединение второго радикала) определяется спиновой плотностью ( $\chi$ ), которая делокализована по атомам каркаса фуллерена. В  $C_{60}$  максимальными значениями  $\chi$  характеризуются реакционные центры в положениях 2, 4 и 16 относительно места присоединения первого  $R^\bullet$  (1, 2 и 2 реакционных центра соответственно) [3]. Помимо реакций присоединения второго радикала  $R^\bullet$  фуллеренильные радикалы  $RC_{60}^\bullet$  могут вступать в обратимую реакцию квадратичной гибели с образованием димеров  $RC_{60}-C_{60}R$  и взаимодействие с кислородом. Проведён анализ предпочтительности различных каналов гибели  $RC_{60}^\bullet$  в этих реакциях и сравнение с известными экспериментальными данными.

Если  $X$  – симметричная молекула, в реакции циклоприсоединения  $C_{60}X + X \rightarrow C_{60}X_2$  возможно образование восьми региоизомеров. Термодинамические параметры второй стадии, как оказалось, не коррелируют с порядками связей, по которым происходит присоединение (анализ заселённости по Малликену), однако наблюдается корреляция с эллиптичностью связей, оценённой в рамках бейдеровской модели AIM.

Фуллерены  $C_{60}$  и  $C_{70}$  были обнаружены в веществе околозвёздных и протопланетных туманностей [9], и в настоящее время ведётся поиск их соединений в астрономических объектах. В этом контексте обсуждаются возможности образования гидридов фуллеренов

(поскольку межзвёздная среда богата водородом), которые к настоящему моменту не обнаружены [10]. Нами было изучено строение и рассчитаны энергетические эффекты реакций присоединения молекулярного водорода к  $C_{60}$  (с образованием  $C_{60}H_x$ ,  $x = 2-36$ ), которые указывают на экзотермичность процессов гидрирования. Невозможность обнаружения гидридов может быть обусловлена поляризуемостью ( $\alpha$ ) этих молекул. Рассчитанные значения  $\alpha$  для  $C_{60}H_x$  с  $x = 2-4$  – предшественников наиболее устойчивых продуктов глубокого гидрирования – высоки, что указывает на сильный отклик этих молекул на внешние электрические поля, а следовательно, малую устойчивость [11].

Нами были исследованы процессы внедрения атомов гелия в  $C_{60}$  и  $C_{70}$  с образованием  $nHe@C_{60/70}$  ( $n = 1$  и  $2$ ) [12]. Примечательно, что рассчитанные активационные параметры процессов внедрения первого и второго атома He не сильно отличаются друг от друга (~900 кДж/моль). Заполнение фуллеренов гелием носит статистический характер, поскольку в эксперименте наблюдается преимущественное образование продуктов однократного внедрения ( $[He@C_{60}] : [He_2@C_{60}] = 200:1$  и  $[He@C_{70}] : [He_2@C_{70}] = 20:1$  [13]).

Показаны возможности использования расчётных значений средней поляризуемости и анизотропии поляризуемости решения материаловедческих задач, в частности для оценки эффективности экранирования инкапсулированных атомов в эндодральных комплексах фуллеренов и выбора эффективных акцепторных производных фуллеренов для органических солнечных батарей [14].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 19-03-00716).

### Список литературы

- [1] Д.Ш. Сабиров, С.Л. Хурсан, Р.Г. Булгаков // Изв. АН. Сер. хим. 2008. С. 2469–2474.
- [2] D.Sh. Sabirov, R.G. Bulgakov // Comput. Theor. Chem. 2011. V. 963. P. 185–190.
- [3] D.Sh. Sabirov, R.R. Garipova, R.G. Bulgakov // J. Phys. Chem. A 2013. V. 117. P. 13176–13183.
- [4] D.Sh. Sabirov, R.R. Garipova, R.G. Bulgakov // Fullerene Nanotube Carbon Nanostruct. 2015. V. 23. P. 1051–1057.
- [5] B.L. Tumanskii, D.Sh. Sabirov, Yu.I. Lyakhovetsky // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 16838–16849.
- [6] B.L. Tumanskii, D.Sh. Sabirov, S.P. Solodovnikov, Yu.I. Lyakhovetsky // Dalton Trans. 2019. V. 48. P. 2046–2058.
- [7] Д.Н. Лайков. Развитие экономного подхода к расчёту молекул методом теории функционала плотности и его применение к решению сложных химических задач: дисс. на соиск. уч. ст. к.ф.-м.н. Москва, 2000.
- [8] Д.Н. Лайков, Ю.А. Устынюк // Изв. АН. Сер. хим. 2005. С. 804–810.
- [9] J. Cami, J. Bernard-Salas, E. Peeters, S.E. Malek // Science 2010. V. 329. P. 1180–1182.
- [10] F. Cataldo, S. Iglesias-Groth // Mon. Not. R. Astron. Soc. 2009. V. 400. P. 291–298.
- [11] D.Sh. Sabirov, R.R. Garipova, F. Cataldo // Mol. Astrophys. 2018. V. 12. P. 10–19.
- [12] D.Sh. Sabirov, A.O. Terentyev, V.I. Sokolov // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 72230–72237.
- [13] T. Sternfeld, R.E. Hoffman, M. Saunders, R.J. Cross, M.S. Syamala, M. Rabinovitz // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. P. 8786–8787.
- [14] D.Sh. Sabirov // J. Phys. Chem. C 2016. V. 120. P. 24667–24674.

## Расчёт атомных энергий с помощью электронного химического потенциала

Кочнев В.К.

Независимый исследователь, Москва, Россия (valentine878@gmail.com)

Представлены результаты расчёта электронных энергий атомов с помощью соотношения между энергией и Парровским электронным хим. потенциалом. Практически это безбазисный метод расчёта, сводящийся к уравнению Пуассона для неподвижного объёмного заряда. Полученные значения энергий атомов сравниваются с результатами расчётов классическим многоконфигурационным методом CCSD(T) в пределе полного базисного набора.

### Введение

Раскладывая электронную плотность идеального газа из произвольных молекул по соответствующим натуральным орбиталиям можно показать [1], что электронная энергия идеального газа минимизируется при условии, что электронная энергия каждой молекулы в газе удовлетворяет термодинамическому выражению через парциальную величину электронного хим. потенциала:  $E = \mu N$ , где  $N$  — число электронов. Такое соотношение предлагалось несколько десятилетий назад в качестве гипотезы об однородности функционала электронной энергии в работе Роберта Парра [2]. Сравнение формулы  $E = \mu N$  с общим выражением функционала электронной энергии приводит к заключению об однородности функционала Хоэнберга-Кона, вследствие чего его можно считать вполне известным. Расчёты атомных энергий выполнены для оценки точности предлагаемого подхода.

### Методика

Запишем энергию электронной плотности атомов, молекул и кристаллов в виде суммы потенциальной энергии, обусловленной внешним (напр. ядерным) полем  $v$  и кинетическо-обменного слагаемого  $F$ :

$$E_v[\rho] = - \int \rho(1)v(1)d\tau_1 + F[\rho]$$

Это же выражение в обозначениях Парра (уравнение (22) в [2]) имеет вид:

$$E[\rho] = \mu N - Q[\rho], \quad \text{где } -Q[\rho] \equiv F[\rho] - \int \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(1)} \rho(1)d\tau_1$$

Сравнение с выражением  $E = \mu N$  приводит к заключению, что в состоянии с минимальной энергией  $Q[\rho] \equiv 0$ . Иными словами, функционал  $F[\rho]$ , кинетическая часть которого в общем случае не известна, для состояния с минимальной энергией приобретает вид однородной функции:  $F[\rho] = \int \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(1)} \rho(1)d\tau_1$ . Вместе с ним однородным становится и выражение энергии:

$$E_v[\rho] = - \int \rho(1)\varphi(1)d\tau_1$$

Равновесная электронная плотность ведёт себя подобно неподвижному объёмному заряду, а задача расчёта энергии полностью сводится к вычислению потенциальной энергии этого объёмного заряда в самосогласованном поле электростатического потенциала, удовлетворяющего уравнению Пуассона:

$$\Delta\varphi = 4\pi \cdot \rho$$

Задача упрощается в представлении невзаимодействующих частиц, когда плотность (в правой части уравнения Пуассона) просто задаётся с помощью формулы Ферми-Дирака:

$\rho_{FD}(r) = \frac{\sqrt{2}}{3\pi^2} (\varphi_{FD}(r) - \mu)^{3/2}$  при  $T = 0$ . Для окончательного вычисления энергии остаётся указать конкретный выбор вообще говоря произвольной точки отсчёта электростатического потенциала. Для этого надобно потребовать чтобы функционал энергии и сама энергия имели одно и то же значение:

$$\mu N = - \int \rho_{FD}(1)\varphi(1)d\tau_1$$

### Результаты и обсуждение

Решая численно уравнение Пуассона в сферической системе координат для различного числа электронов  $N$  и используя последнее условие для определения начала отсчёта электростатического потенциала, получим энергии нейтральных атомов химических элементов[3], рис. 1.

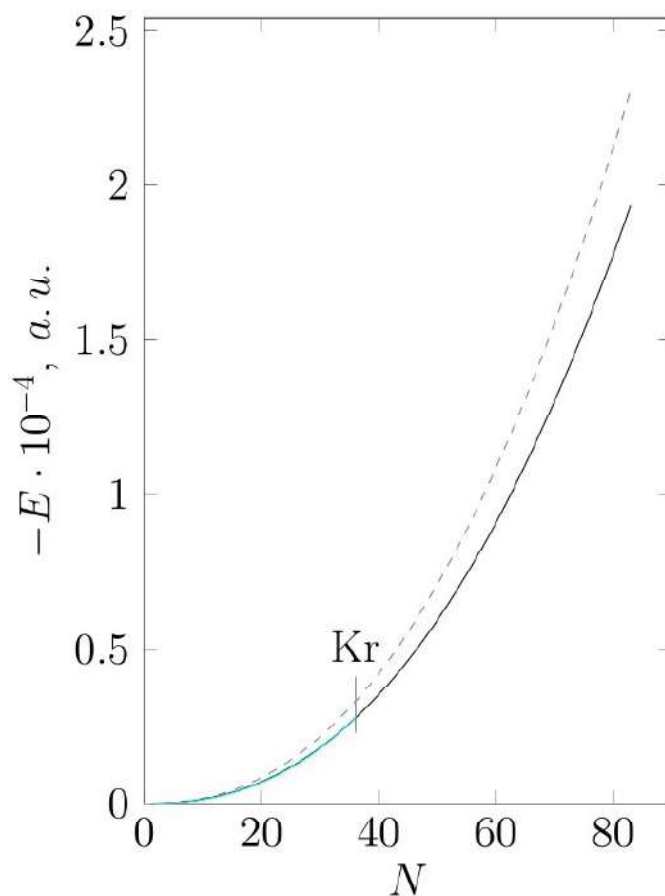


Рис. 1. Энергия нейтральных атомов[3]: черная кривая по формуле  $E = \mu N$ , синяя с помощью  $CCSD(T)$  в пределе полного базиса, пунктирная по формуле  $E = -0.7687Z^{7/3}$  (теория Томаса-Ферми).

### Список литературы

- [1] V. K. Kochnev, A. D. Isotov, Absolute Electronegativity in Gas. Doklady Physical Chemistry, 2018, Vol. 479, Parts 1–2, 61–65. DOI: 10.1134/S0012501618040012.
- [2] R. G. Parr, R. A. Donnelly, M. Levy, and W. E. Palke, Electronegativity: The densityfunctionalviewpoint. J. Chem. Phys. 1978, 68(8), 3801-3807, DOI: 10.1063/1.436185.
- [3] Equilibrium State Energy: Atoms, Valentin K.Kochnev. Chemical Physics 517 (2019) 247–252, <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2018.10.018>.



## Spin-delocalized topochemistry of $sp^2$ nanocarbons

**Sheka E.F.**

*Peoples' Friendship University of Russia (RUDN University), Moscow, Russia  
(sheka@icp.ac.ru)*

$sp^2$  Nanocarbons such as fullerenes, carbon nanotubes, and graphene molecules are not only open-shell, but spatially extended species due to which their chemistry is quite specific and evidently reveals dependence of the final products composition on size and shape of the carbons in use as well as on the chemical prehistory, particularly concerning edge and ending atoms of graphene molecules and nanotubes [1, 2]. Thus exhibited topological essence is accumulated in a particular property – the stabilization of the species radical efficiency thus providing the matter of stable radicals. If the feature is highly restricted and rarely available in ordinary chemistry [3], in the topochemistry of  $sp^2$  nanocarbons it is just an ordinary event providing, for example, the availability of tons-in-mass stable radicals when either producing such widely used technological products as carbon black, fullerenes, carbon nanotubes, technical graphenes (reduced graphene oxide [4]), and so forth or dealing with deposits of natural  $sp^2$  carbons such as anthracite, shungite carbon and other [5]. Suggested in the paper is the consideration of stable radicals of  $sp^2$  nanocarbons from the standpoint of spin-delocalized topochemistry [2]. Characterized in terms of the total and atomically-partitioned number of effectively unpaired electrons as well as of the distribution of the latter over carbon atoms and described by selectively determined barriers of different reactions exhibiting topological essence of intermolecular interaction,  $sp^2$  nanocarbons reveal a peculiar topokinetics that lays the foundation of the stability of their radical properties.

### Cited literature

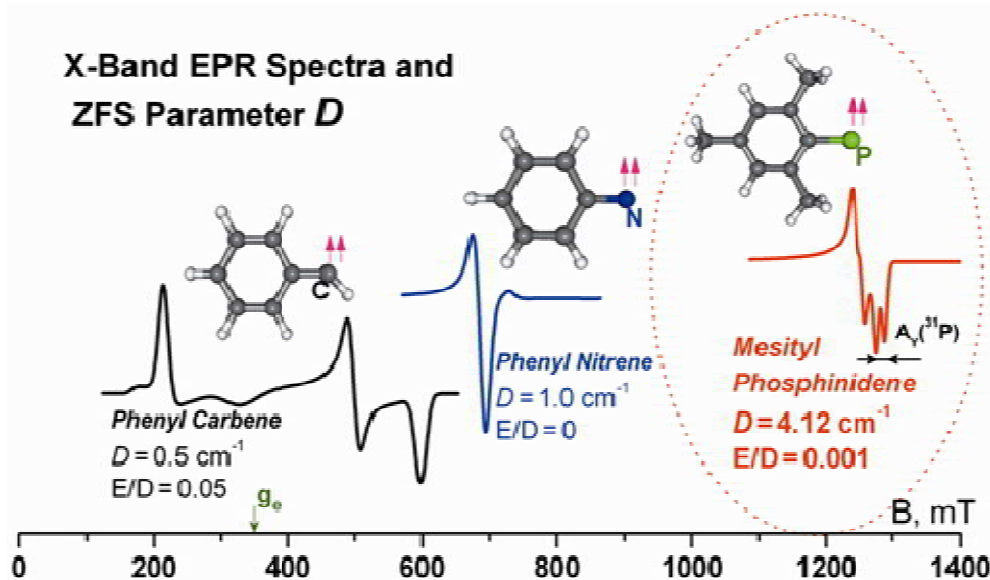
- [1] E.F.Sheka. Fullerenes: Nanochemistry, Nanomagneism, Nanomedicine, Nanophotonics. CRC Press, Taylor and Francis Group: Boca Raton, 2011.
- [2] E.F.Sheka. Spin Chemical Physics of Graphene. Pan Stanford: Singapore, 2018, Chapter 11.
- [3] Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds. Ed. R.G.Hicks, Wiley: Chichester, 2010.
- [4] E.F.Sheka, E.A.Golubev. Tech. Phys. 61, 1032, 2016.
- [5] Ye.A.Golubev, N.N.Rozhkova, I. Natkaniec et. al. arXiv:1902.03265v2, 2019.

## Спектроскопия ЭПР триплетных фосфиниденов – фосфорных аналогов карбенов

**Акимов А.В.<sup>1</sup>, Корчагин Д.В.<sup>1</sup>, Ганюшевич Ю.С.<sup>2</sup>, Милуков В.А.<sup>2</sup>, Мисочко Е.Я.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Институт Проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия (e-mail)

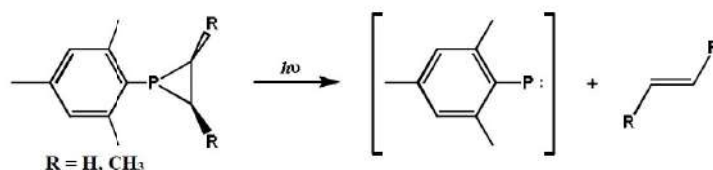
<sup>2</sup> ИОХ РАН им. А.Е. Арбузова, Казань, Россия



Фосфинидены -это аналоги карбенов и нитренов на основе атома фосфора. Арилфосфинидены являются важными интермедиатами многих фосфорорганических реакций, они активно используются как лиганды для синтеза новых металл-фосфорорганических соединений. Удивительно, что по сравнению с большим количеством работ по карбенам и нитренам, в литературе имеется всего лишь три единичных работы о прямом спектроскопическом детектировании стабилизированных арилфосфиниденов методами ЭПР, ИК и УФ- спектроскопии [1,2,3]. Спектр ЭПР мезитилфосфинидена (1,3,5-триметил-фенилфосфиниден) был впервые зарегистрирован группой американских исследователей в 1994 г. (Gaspar *et al.*, JACS 1994). Примечательно, что в литературе есть три сообщения о неудачных попытках воспроизвести этот спектр. Тем не менее, этот результат был исключительно важен для характеристики триплетных свойств этого интермедиата, и статья JACS 1994 набрала около 90 ссылок по базе данных Web of Science.

Наш интерес к таким интермедиатам был мотивирован продолжением изучения “эффекта тяжелого атома” в магнитной анизотропии высокоспиновых органических молекул, который мы ранее наблюдали в бромсодержащих высокоспиновых арилнитренах. В триплетных фосфиниденах роль "тяжелого атома" должен играть сам атом фосфора, на котором локализована высокая спиновая плотность. Поэтому в отличие от нитренов, мы ожидали здесь сильный эффект спин-орбитального взаимодействия в параметре тонкой структуры D.

Для этих измерений были синтезировали два прекурсора (арилфосфираны), УФ-фотолиз которых дает стабилизированный в низкотемпературной матрице мезитилфосфиниден.



Зарегистрированный нами спектр ЭПР триплетного мезитилфосфинидена значительно отличался от приведенного в вышеуказанной работе JACS 1994. В отличие от наблюдаемой ранее одной бесструктурной широкой линии, полученный нами спектр содержит разрешенную дублетную сверхтонкую структуру на магнитном ядре атома фосфора. Кроме этого, полученный нами параметр тонкой структуры  $D = 4,116 \text{ см}^{-1}$  значительно отличается от полученного ранее  $D = 3.52 \text{ см}^{-1}$ . Мы потратили немало времени, чтобы понять природу спектра, приведенного в ранней работе JACS 1994. После множества дополнительных экспериментов мы нашли причину этого расхождения и убедительно показали, что полученный в ранней работе спектр ЭПР принадлежит триплетному молекулярному кислороду, смороженному вместе с азотом из воздуха, то есть был ошибочным.

Полученные экспериментально магнитные параметры мезитилфосфинидена были использованы как основа для квантовохимического исследования. Было показано, что лишь несколько приближений в рамках метода функционала плотности (DFT) в состоянии адекватно предсказать совокупность экспериментальных данных и ключевым фактором является корректный учет спин-орбитального взаимодействия. Ранее, опираясь на неверные экспериментальные данные это невозможно было сделать. Расчетные величины сверхтонкого расщепления на ядре фосфора оказались близки к экспериментальным значениям.

Все эти результаты позволяют заключить что, мы впервые зарегистрировали ЭПР спектры триплетных фосфиниденов и получили набор магнитных параметров, характеризующих магнитные взаимодействия на уровне тонких (спин-спиновых и спин-орбитальных) и сверхтонких (электрон-ядерных) взаимодействий.[4]

#### Список литературы

- [1] X. Li, S.I. Weissman, T.-S.Lin, P.P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, V.116 (17), pp. 7899-7900.
- [2] G. Bucher, M.L. G. Borst, A.W. Ehlers, K. Lammertsma, S. Ceola, M. Huber, D. Grote, W. Sander *Angew. Chem.*, **2005**, V.117 (21), pp. 3353 –3357).
- [3] Mardyukov, D. Niedek, and P. Schreiner, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 5019.
- [4] A.V. Akimov, Y. S. Ganushevich, D. V. Korchagin, V. A. Miluykov, E. Ya. Misochko, The EPR spectrum of triplet mesitylphosphinidene: reassignment and new assignment, *Angewandte Chemie*, **2017**, 56 (27), 7944-7947.

**Благодарности:** Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-03-00644 А.

## Синтез и исследование трехмерных углерод-графеновых структур

**Арбузов А.А., Володин А.А., Тарасов Б.П.**

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия (arbuzov@icp.ac.ru)*

Исследованы углерод-графеновые композиты, полученные синтезом углеродных нанотрубок и нановолокон на поверхности графеноподобных материалов каталитическим разложением углеводородов. Определены оптимальные условия синтеза, структура, особенности формирования и свойства углерод-графеновых композитов.

### Введение

Наноуглеродные материалы представляют собой широкий класс структур, состоящих только из атомов углерода и имеющих нанометровый размер. Яркими представителями этого класса являются фуллерены (0D), углеродные нанотрубки (1D), графен (2D) и наноалмаз (3D). Эти наноматериалы могут быть использованы в различных областях благодаря своим уникальным свойствам. Так, например, углеродные нанотрубки (УНТ) обладают высокими проводящими и прочностными свойствами.

В последние годы особое внимание уделяется гибридным углерод-углеродным композитам, которые сочетают в себе преимущества двух или более наноуглеродных структур. При этом свойства углерод-графеновых композитов сильно зависят от структуры. В связи с этим много внимания в литературе уделяется теоретическим расчетам структуры и функциональных характеристик, в том числе сорбционных. Так, в работе [1] впервые была смоделирована структура «столбчатого графена», состоящая из графеновых плоскостей, соединенных между собой короткими УНТ. При помощи *ab initio* расчетов было определено, что описанный нанопористый материал может запастись до 41 г водорода в 1 см<sup>3</sup> при нормальных условиях. В работе [2] методом молекулярной механики было исследовано влияние различных типов УНТ-графеновых структур на сорбцию метана. Согласно полученным авторами изотермам адсорбции метана, оптимальная конфигурация характеризуется расстоянием между графеновыми слоями 1.2 нм, число которых равно 4.

В докладе приведены результаты исследований по синтезу УНТ и углеродных нановолокон (УНВ) разложением углеводородов на металлических катализаторах, закрепленных на поверхности графеноподобных материалов (ГПМ).

### Методика эксперимента

Катализаторами для синтеза УНТ и УНВ являются металлические наночастицы (Ni, Fe, Pt и др.) размерами от 1 до нескольких десятков нанометров. Нами были разработаны и запатентованы оригинальные методики равномерного нанесения наночастиц металлов на графеноподобный материал [3, 4]. Никельсодержащие катализаторы были приготовлены одновременным восстановлением оксида графена (ОГ) и никеля(II) нагреванием в токе водорода при 400–700°C композита ОГ–Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, полученного лиофильной сушкой суспензии ОГ в водном растворе Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> [5]. Образующийся никель-графеновый композит (Ni/ГПМ) содержит от 5 до 25 мас.% наночастиц Ni, равномерно распределенных на поверхности ГПМ и имеющих размер 2–10 нм. Синтез УНВ на поверхности ГПМ проводили в 2 стадии. На первой стадии был получен композит ОГ с Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>, содержащий 5 мас.% Ni. На второй стадии проводили каталитический синтез в токе смеси газов Ar:C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>:H<sub>2</sub> при температуре 700°C. УНТ были синтезированы разложением метана при 900°C с использованием Pt- или Pd-содержащих катализаторов, описанных нами ранее [6, 7].

### Результаты и обсуждение

Во время синтеза протекают три процесса: (1) восстановление ОГ и Ni<sup>2+</sup>; (2) разложение C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> на образовавшемся Ni-катализаторе; (3) формирование и рост УНВ. Форма и распределение УНВ на поверхности ГПМ и свойства конечного композита зависят

от размера, структуры и равномерности распределения каталитических частиц Ni. Диаметр УНВ совпадает с размером частиц никеля (около 5 нм), а длина увеличивается от 5 до 300 нм с увеличением времени синтеза от 1 до 60 мин. Частицы Ni расположены на торцах углеродных волокон, что свидетельствует о торцевом механизме роста волокон, когда каталитическая частица Ni слабо закреплена на поверхности подложки и в процессе роста волокна выносятся на торец (рис.1).

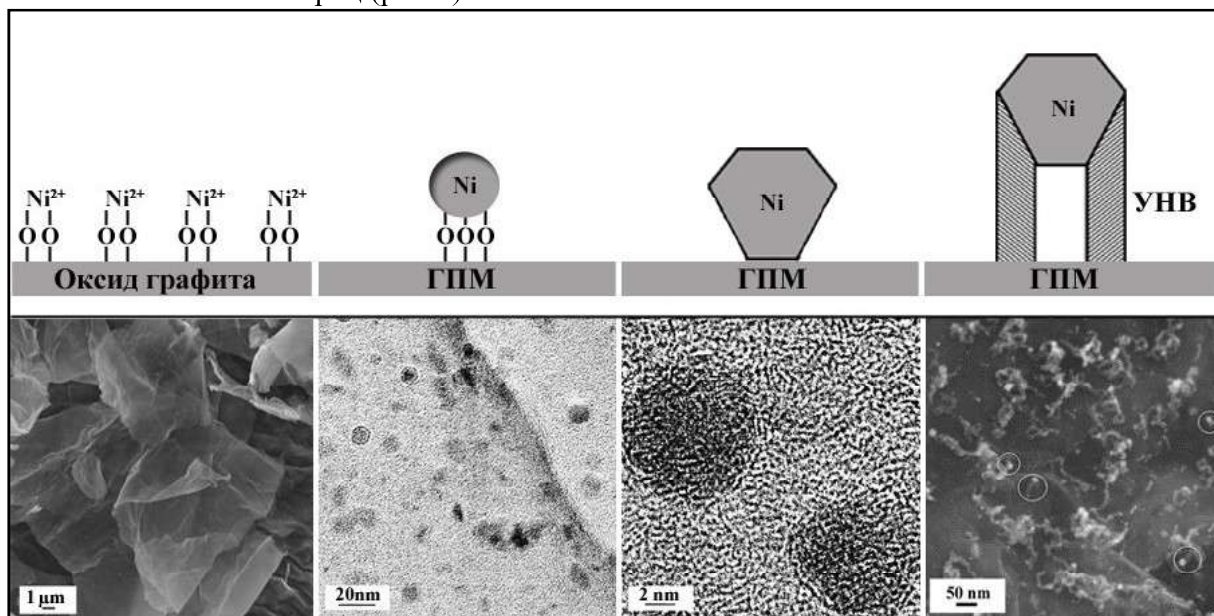


Рис. 1. Схема процесса синтеза и микрофотографии УНВ-ГПМ композитов.

УНТ на поверхности ГПМ синтезированы разложением метана при 900°C с использованием Pt- или Pd-содержащих катализаторов. Показано, что таким образом на поверхности ГПМ могут быть получены одностенные УНТ диаметром 2–5 нм и длиной от 50 до 500 нм в зависимости от длительности проведения синтеза.

Описанные в работе методы позволяют получать трехмерные углерод-графеновые композиты с развитой поверхностью, которые могут быть использованы в качестве сорбентов газов и органических соединений. Показано, что в процессе синтеза металлическая наночастица выносятся на торец УНТ и УНВ. Такие свободные от углерода и находящиеся на концах УНТ и УНВ металлические (Ni, Fe, Pt, Pd) наночастицы возможно использовать в качестве эффективных катализаторов различных химических и электрохимических процессов.

Работа выполнена в рамках Госзадания № 0089-2019-0007 и при финансовой поддержке РФФИ (№ 16-29-06197\_офи\_м).

### Список литературы

- [1] G.K. Dimitrakakis, E. Tylianakis, G.E. Froudakis // Nano Lett. 2008. V. 8. P. 3166–3170.
- [2] H. Jiang, X.-L. Cheng // J. of Molecular Graphics and Modelling. 2018. V. 85. P. 223–231.
- [3] Патент РФ 2551673 С1, 2015, Бюл. № 15.
- [4] Патент РФ 2660232 С1, 2018, Бюл. № 19.
- [5] Б.П. Тарасов, А.А. Арбузов, С.А. Можжухин, А.А. Володин, П.В. Фурсиков // Ж. струк. хим. 2018. Т. 59, № 4. С. 867–875.
- [6] А.А. Арбузов, С.А. Можжухин, А.А. Володин, П.В. Фурсиков, Б.П. Тарасов // Изв. АН, Сер. хим. 2016. № 8. С. 1893–1901.
- [7] Б.П. Тарасов, А.А. Арбузов, А.А. Володин, С.А. Можжухин, М.В. Ключев // Изв. ВУЗов. Сер. Химия и хим. техн. 2017. Т. 60, № 8. С. 43–46.

## **Ab initio построение модельных гамильтонианов, описывающих эффекты Яна–Теллера в молекуле тетрафторида ванадия**

**Васильев О.А., Соломоник В.Г.**

*Ивановский государственный химико-технологический университет,*

*Лаборатория квантовой химии НИИ термодинамики и кинетики химических процессов  
sol@isuct.ru*

Молекула тетрафторида ванадия является представителем обширного, но мало изученного класса комплексных молекул соединений переходных металлов с электронной конфигурацией  $d^1$  атома металла. Сложное электронное строение таких молекул крайне усложняет интерпретацию результатов экспериментов над этим классом веществ и затрудняет проведение для них достаточно строгих квантово-химических расчетов.

Ab initio расчеты [1] показали, что в основном  ${}^2E$  и первом возбужденном  ${}^2T_2$  электронных состояниях тетраэдрически координированных молекул  $MF_4$  ( $M = V, Nb, Ta$ ) проявляется необычно сильный эффект Яна–Теллера (ЯТ). Верхние листы ян-теллеровской системы поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) основного электронного состояния этих молекул пересекаются с нижними листами ЯТ-системы ППЭ возбужденного состояния, образуя «швы» конических пересечений потенциальных поверхностей. Стандартные методы построения модельных гамильтонианов, применяемые при теоретическом описании динамики и спектров молекул, подверженных эффекту Яна–Теллера, для  $VF_4$  и ей подобных молекул, обладающих столь сложной совокупностью многомерных и многослойных потенциальных поверхностей, оказались непригодными.

С целью теоретического предсказания и анализа вибронных спектров и динамики безызлучательной релаксации молекул соединений d-металлов, обладающих сложной системой ян-теллеровских ППЭ в основном и низколежащих возбужденных электронных состояниях, мы разработали оригинальные методы построения модельных вибронных гамильтонианов для молекул такого рода. В качестве исходных данных при этом построении служат сетки точек на адиабатических поверхностях потенциальной энергии молекулы, полученные в результате ab initio расчетов в достаточно высоких приближениях теории электронного строения вещества. Модельная аппроксимация результатов ab initio расчетов проводится с использованием разложений в ряды по степеням колебательных координат молекулы, представленных в виде линейных комбинаций полиномов, инвариантных относительно всех операций точечной группы симметрии исходной конфигурации ядер [2].

Вибронные гамильтонианы  $E \times e$  и  $E \times t_2$  молекулы  $MF_4$  с конфигурацией  $d^1$  центрального атома металла могут быть представлены следующим образом:

$$H_{ES} = \begin{pmatrix} V & 0 \\ 0 & V \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} W & Z \\ Z & -W \end{pmatrix} \quad (1)$$

Аппроксимацию вычисленных ab initio точек на ян-теллеровских ППЭ электронного состояния  ${}^2E$  молекулы  $VF_4$  полиномиальными разложениями матричных элементов этих гамильтонианов удобно проводить следующим образом. Коэффициенты разложения матричного элемента  $V$  получаются путем МНК-аппроксимации полусуммы вычисляемых ab initio адиабатических энергий  $E_1$  и  $E_2$  для двух электронных состояний, возникающих при снятии вырождения состояния  ${}^2E$  в результате деформации молекулы вдоль колебательных координат симметрии  $e$  и  $t_2$ , активных в эффекте ЯТ [1]. Коэффициенты полиномиальных разложений матричных элементов  $W$  и  $Z$  определяются МНК-аппроксимацией полуразности адиабатических энергий  $E_1$  и  $E_2$ :

$$\left( \sqrt{W^2 + Z^2} - \frac{1}{2} |E_1 - E_2| \right)^2 \rightarrow \min \quad (2)$$

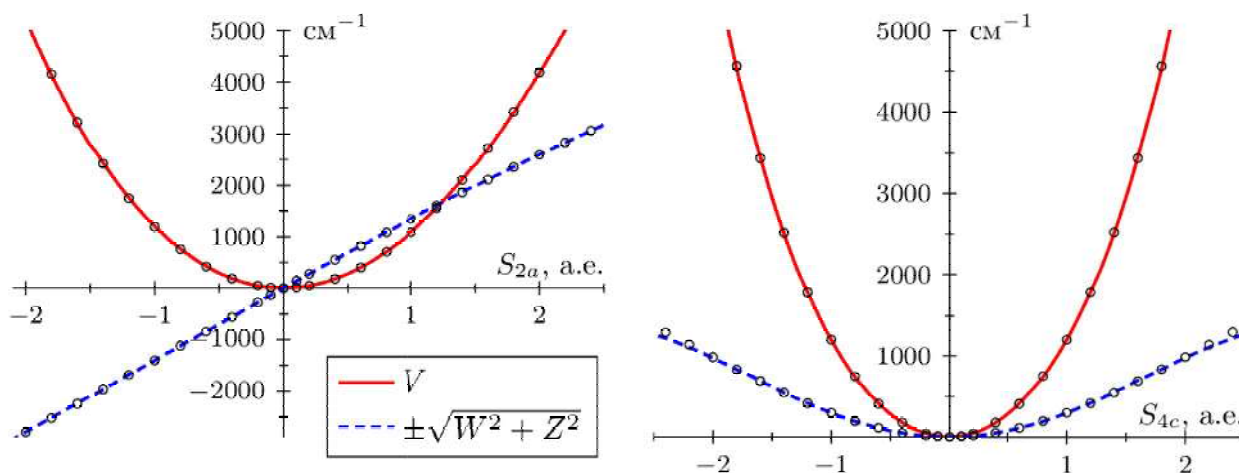


Рис. 1. Зависимости матричных элементов  $V$  (сплошная линия) и  $\sqrt{W^2 + Z^2}$  (пунктирная линия) модельных гамильтонианов  $E \times e$  и  $E \times t_2$  (формула 1) молекулы  $VF_4$  от координат  $S_{2a}(e)$  и  $S_{4c}(t_2)$ . Точками показаны соответствующие величины  $(E_1 + E_2)/2$  и  $(E_1 - E_2)/2$ , вычисленные *ab initio*.

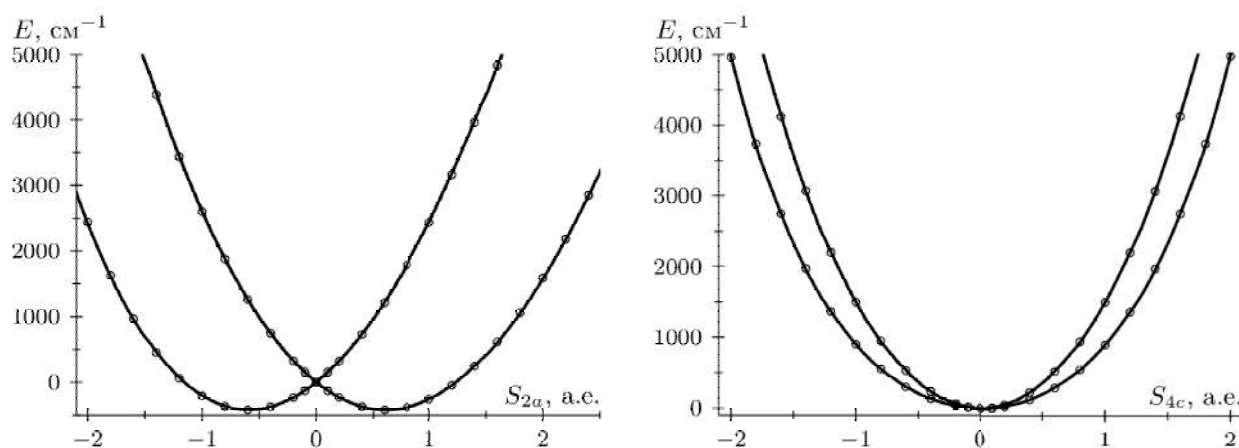


Рис. 2. Сечения ян-теллеровских ППЭ электронного состояния  ${}^2E$  молекулы  $VF_4$  вдоль координат  $S_{2a}(e)$  и  $S_{4c}(t_2)$ . Сплошными линиями изображены собственные числа модельных гамильтонианов (1). Точками показаны энергии  $E_1$  и  $E_2$ , вычисленные *ab initio*.

Расчеты показали, что достаточно точная аппроксимация ЯТ-системы ППЭ электронного состояния  ${}^2E$  молекулы  $VF_4$  достигается при аппроксимации  $V$ -элементов гамильтониана (1) инвариантными полиномами до шестой степени, тогда как для матричных элементов  $W$  и  $Z$  гамильтонианов  $E \times e$  и  $E \times t_2$  достаточно использовать полиномы до третьей и четвертой степеней, соответственно. Рисунки 1 и 2 демонстрируют высокую точность моделирования вычисленных *ab initio* адиабатических ППЭ молекулы  $VF_4$ , достигаемую при использовании предлагаемого метода построения вибронных гамильтонианов.

В докладе также представлены развитые в нашей работе методы *ab initio* построения гамильтонианов  $T_2 \times e$  и  $T_2 \times t_2$  для молекул  $MF_4$ .

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 17-53-12004.

### Список литературы

- [1] Solomonik V.G., Pogrebnaya T.P. // *Rus. J. Inorg. Chem.* 2001. V. 12 (46). P. 1851-1857.
- [2] Bhattacharyya S., Opalka D., Poluyanov L.V., Domcke W. // *J. Phys. Conf. Ser.* 2013. V. 428. P. 012015.

## Моделирование изотерм сорбции-десорбции в системах сплав-водород по данным электрохимических измерений

**Володина А.А., Фурсиков П.В., Тарасов Б.П.**

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия (alexvol@icp.ac.ru)*

Определены проанализированы водородсорбционные и электрохимические характеристики интерметаллида  $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{MgNi}_9$ . Показана эффективность метода построения изотерм сорбции-десорбции в системах сплав-водород по данным электрохимических измерений.

### Введение

Важнейшими характеристиками сплавов, способных обратимо сорбировать водород, являются термодинамические (энтальпия и энтропия образования и разложения гидридов), кинетические (скорость образования и разложения гидридов, коэффициент диффузии водорода в сплаве) и водородсорбционные (емкость, наклон плато равновесного давления водорода, гистерезис, циклическая стабильность) данные. Эти характеристики определяются, в основном, сорбционными и электрохимическими методами анализа, которые могут как заменять, так и дополнять друг друга [1-4].

### Методика эксперимента

Водородсорбционные свойства  $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{MgNi}_9$  исследовали с помощью сорбционной газовой установки типа Сивертса. Гидрирование проводили при 20°C (293K) и давлении 0.01–10 атм (1–1013 кПа). Электрохимическое гидрирование проводили в трех-электродной ячейке с 9M водным раствором КОН в качестве электролита, Hg/HgO электродом сравнения и  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$  противозэлектродом.

Для сравнения с водородсорбционными данными в газовой фазе электрохимические кривые сорбции-десорбции водорода измеряли при той же температуре. Металлогидридные электроды заряжали и разряжали поэтапно, в течение коротких периодов (30-60 мин) при плотности тока 40 мА/г с последующей релаксацией в разомкнутой цепи (30-120 мин). Квазиравновесная кривая заряд-разряд строилась из потенциалов, зафиксированных в конце периодов релаксации. Потенциал металлогидридного электрода в щелочном растворе, измеренный по отношению к электроду сравнения Hg/HgO, был преобразован в равновесное давление водорода на основе уравнения Нернста:

$$E_{eq} = E_0 - \frac{RT}{2F} * \ln(P_{H_2}) = -0.932 - 0.0126 * \ln(P_{H_2}); \quad (1)$$

где  $E_{eq}$  – равновесный потенциал (В);  $E_0 = -0.932$  (В отн. Hg/HgO) – стандартный потенциал окислительно-восстановительной пары  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ ;  $R$  – универсальная газовая постоянная (Дж/К·моль);  $T$  – температура (293 К);  $F$  – постоянная Фарадея (С/моль);  $P_{H_2}$  – равновесное давление водорода.

Емкость электрода МН была преобразована в количественное содержание водорода в соответствии с уравнениями:

$$y = \frac{Q * Mr_M}{F}; \quad (2)$$

$$w = \frac{Mr_H * y}{(Mr_H * y) + Mr_M} * 100\%; \quad (3)$$

где  $y$  – число атомов водорода на формульную единицу;  $Q$  – удельная емкость (мАч/г);  $Mr_M$  – молярная масса интерметаллида (г/моль);  $Mr_H$  – молярная масса водорода (1,00794 г/моль);  $F$  – постоянная Фарадея (26801 мАч/моль);  $w$  – весовое содержание водорода (масс.%).



### Результаты и обсуждение

Значения водородсорбционной емкости интерметаллида  $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{MgNi}_9$ , полученные при электрохимическом гидрировании путем кратковременного заряда и разряда, хорошо согласуются с данными газофазного гидрирования. Емкость по водороду в обоих случаях составила 1.54 масс.% (рис. 1). Для электрохимического заряда-разряда гистерезис несколько более выражен, чем для газофазного процесса. Гистерезис может быть уменьшен при использовании более низких плотностей тока, что увеличит время заряда-разряда и релаксации. Наблюдаемое различие не является ключевым для практического применения, так как оно невелико и не оказывает существенного влияния на общую обратимую емкость. Таким образом, представленный метод квазиравновесных кривых заряда-разряда позволяет смоделировать изотеры сорбции-десорбции в системе сплав-водород.

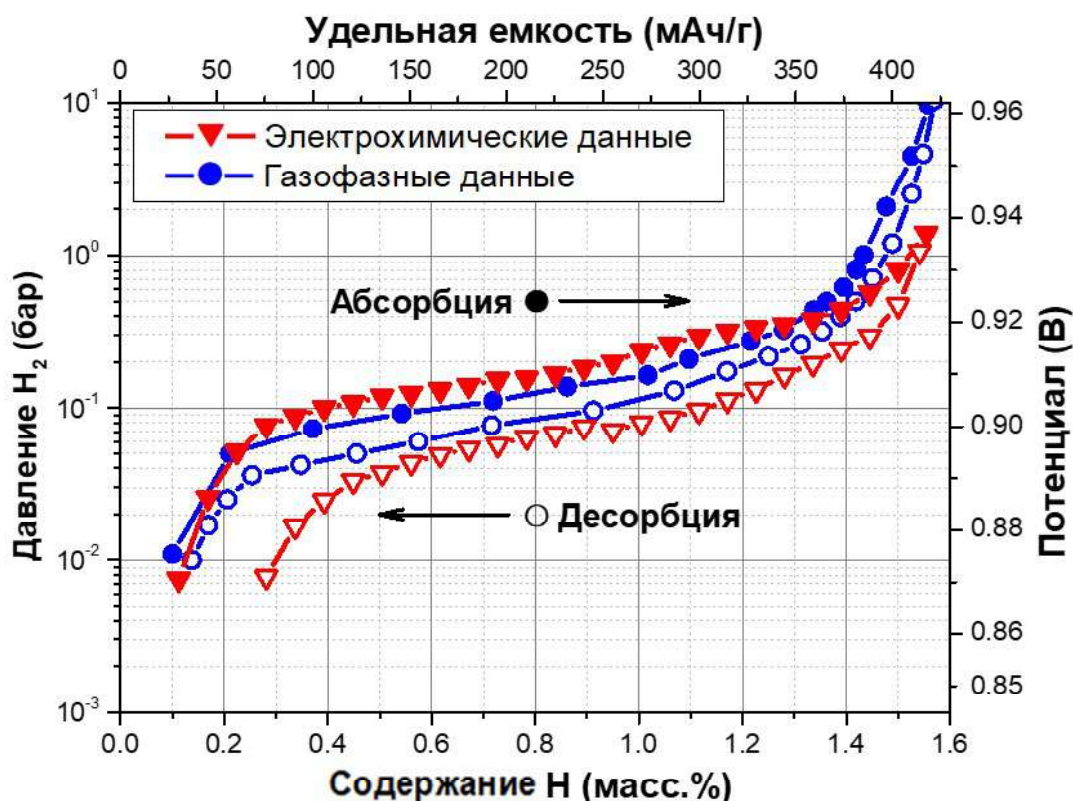


Рис. 1. Изотермы сорбции-десорбции водорода в системе  $\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{MgNi}_9\text{-H}_2$ .

Работа выполнена в рамках Госзадания № 0089-2019-0007 и при финансовой поддержке РФФИ (Грант № 19-03-01069).

### Список литературы

- [1] A.A. Volodin, R.V. Denys, G.A. Tsirlina, B.P. Tarasov, M. Fichtner, V.A. Yartys // J. Alloys and Compounds. 2015. V. 645S, P. S288–S291.
- [2] В.Б.Сон, А.А.Володин, Р.В.Денис, В.А.Яртысь, Б.П.Тарасов // Изв. АН, Серия хим. 2016. № 8. С. 1971–1980.
- [3] A.A.Volodin, Ch.B.Wan, R.V.Denys, G.A.Tsirlina, B.P.Tarasov, M.Fichtner, U.Ulmer, C.C.Nwakwuo, V.A.Yartys // Int.J.HydrogenEnergy. 2016. V. 41.P. 9954–9967.
- [4] A.A.Volodin, R.V.Denys, Ch.B. Wan, I.D.Wijayanti, Suwarno, B.P.Tarasov, V.E.Antonov, V.A.Yartys // J. Alloys and Compounds. 2019. V. 793. P. 564–575.

## Квантово-химическое моделирование оптимального строения наноуглеродных адсорбентов метана из графеновых листов

**Гожикова И.В.<sup>1,2</sup>, Шестаков А.Ф.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Институт Проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

<sup>2</sup> Институт (ИФАВ) РАН, Черноголовка, Россия

### Введение

В настоящее время рассматриваются разные подходы к решению проблемы аккумуляции метана, его хранения и транспортировки. В связи с этим интересно рассмотреть адсорбционные свойства материала, состоящего из графеновых листов, потенциально имеющего очень небольшой объем структуро-образующей матрицы.

### Методика расчетов

Для выяснения адсорбционных свойств наноуглеродных материалов из графеновых листов использовался следующий подход. С помощью модельного гамильтониана [1] с использованием программного пакета ПРИРОДА проведён расчёт потенциалов взаимодействия молекулы метана с графеновым листом для 18 различных взаимных ориентаций. Эти потенциалы с достаточно высокой точностью могут быть аппроксимированы эффективными потенциалами Леннарда-Джонса.

### Результаты и обсуждение

С помощью построенных потенциалов можно в аналитическом виде исследовать зависимость энергии от расположения метана в системе из нескольких графеновых слоев с произвольными взаимными ориентациями. В качестве наиболее важного случая была рассмотрена система из двух параллельных графеновых листов, находящихся на расстоянии  $R$ . Зависимость энергии адсорбции от величины смещения центра  $\text{CH}_4$  относительно плоскости симметрии приведена на рис. 1 для  $R = 6.8, 7.0, 7.2 \text{ \AA}$ . На основе приведённых потенциалов вычислены термодинамические функции метана и рассчитана зависимость степени заполнения от температуры и давления для разных  $R$ .

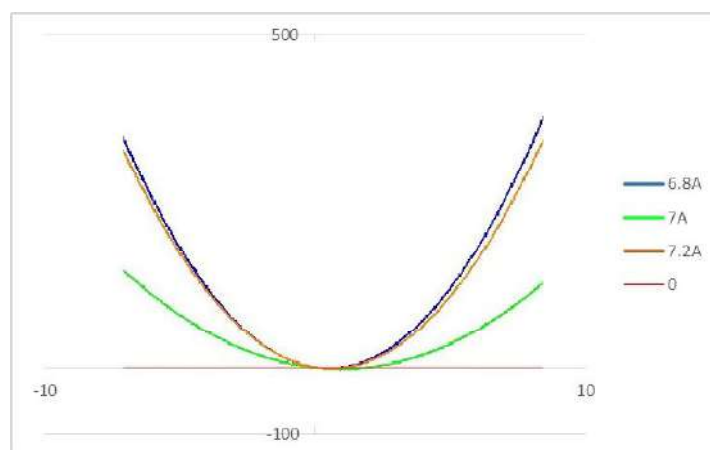


Рис. 1. Потенциалы энергии взаимодействия (ккал) метана с двумя графеновыми плоскостями при различном межплоскостном расстоянии ( $A$ )

Все расчеты проводились с использованием вычислительных возможностей Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН (г. Москва).

### Список литературы

[1] D. N. Laikov // J. Chem. Phys.

## Расчет свободной энергии гидратации молекул в рамках классической континуальной модели

**Григорьев Ф.В.<sup>1,2</sup>, Сулимов В.Б.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> НИВЦ МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия (fedor.grigoriev@gmail.com)

<sup>2</sup> ООО «Димонта», Москва, Россия

### Введение

Оценка энергии гидратации молекул малых и средних размеров представляет собой одну из актуальных задач современной вычислительной химии, имеющей множество приложений (оценка стабильности межмолекулярных комплексов в растворах, формирование органических и гибридных кристаллов из растворов и т.д.). Количественно растворимость описывается свободной энергией гидратации  $\Delta G$ , равной изменению свободной энергии системы при переносе молекулы из вакуума в растворитель [1].

В настоящее время существует множество методов расчета  $\Delta G$  (см., например, [2] и ссылки там). В представляемой работе предложена континуальная модель растворителя, в которой полярная и неполярная составляющая энергии гидратации параметризованы согласовано друг с другом. Эта модель ориентирована на использование в задаче докинга, в которой оценивается способность лиганда образовать межмолекулярный комплекс с белком [3]. Модель обладает высокой численной эффективностью, ее программная реализация допускает использование на суперкомпьютерных комплексах.

### Метод моделирования

В рамках предложенной модели  $\Delta G$  рассчитывается как сумма двух компонент – полярной (электростатической) и неполярной:

$$\Delta G = \Delta G_n + \Delta G_p \quad (1)$$

Полярная компонента  $\Delta G_p$  рассчитывается на основе решения уравнения модели поляризуемого континуума (PCM – polarized continuum model) или с помощью поверхностного варианта обобщенной модели Борна [4] для системы точечных зарядов, окруженных средой с заданной диэлектрической проницаемостью. Заряды на атомах определяются в рамках параметризации силового поля MMFF94 [5]. Неполярная компонента рассчитывается на основе методов, предложенных в [6,7]:

$$\Delta G_n = \sum (A_i^{(6)} \Phi_i^{(6)} + A_i^{(8)} \Phi_i^{(8)} + A_i^{(12)} \Phi_i^{(12)}) \quad (2),$$

где  $\Phi_i^{(6,8,12)}$  – поверхностные интегралы, определенные в [6],  $A_i^{(6,8,12)}$  – параметры модели, суммирование ведется по всем атомам, из которых состоит молекула. Параметры модели определяются из условия воспроизведения экспериментальных величин  $\Delta G_{\text{exp}}$  для заданного набора молекул (training set). Проверка качества воспроизведения  $\Delta G_{\text{exp}}$  проводится на другом наборе молекул (test set).

### Результаты и обсуждение

Набор молекул, содержащих информацию о координатах атомов, и величины  $\Delta G_{\text{exp}}$  нами был взят из работы [6]. Этот набор содержит около 300 молекул малых и средних размеров, относящихся к различным классам органических соединений. Зарядовое состояние большей части молекул в воде нейтральное, однако однозарядные ионы, как положительные, так и отрицательные, также присутствовали в наборе. При расчете  $\Delta G$  по

(1,2) проводилась типизация атомов молекулы в соответствии с силовым полем MMFF94 [5] на основе матрицы связности, восстановленной по декартовым координатам и именам химических элементов, к которым относятся атомы молекулы. В результате проведена самосогласованная параметризация полярной и неполярной энергии гидратации молекул в рамках силового поля MMFF94 по методике, предложенной в работе [6]. Качество воспроизведения  $\Delta G_{\text{exp}}$ , полученное в рамках настоящей модели, близко к тому, которое достигнуто в [2] в рамках метода квантовой химии полуэмпирического уровня с параметризацией PM7. Программа, реализующая развитый метод, имплементирована в программу докинга FLM [8], установленную на суперкомпьютере «Ломоносов-2» СКЦ МГУ им. М. В. Ломоносова [9].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант 15-11-00025-П.

### Список литературы

- [1]. A. Ben-Naim, Y. Marcus, Solvation thermodynamics of non ionic solutes, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 2016-2027.
- [2]. Kříž, Kristian, Řezáč, Jan. Reparametrization of the COSMO Solvent Model for Semiempirical Methods PM6 and PM7. *J. Chem. Inf. Model.* 2019, 59, 1, 229-235.
- [3]. Sulimov V. B., Kutov D. C., Sulimov A. V. *Advances in docking // Current Medicinal Chemistry.* 2018. Vol. 25. P. 1–25.
- [4]. O.Y.Kupervasser, S.N. Zhabin, Y. B. Martynov et al., "Continual model of solvent: the DISOLV software—algorithms, implementation, and validation," *Numerical Methods and Programming*, vol. 12, pp. 246–261, 2011 (Russian).
- [5]. Halgren, T. A. *J. Comput. Chem.* **1996**, 17, 490.
- [6]. Mikhail V. Basilevsky, Igor V. Leontyev, Sofia V. Lushekina, Olga A. Kondakova, Vladimir B. Sulimov. *Journal of Computational Chemistry* Vol. 27, No. 5, 552-570 (2006).
- [7]. Grigoriev F.V., Basilevsky M.V., Gabin S.N., et al. Cavitation free energy for organic molecules having various sizes and shapes. *J. Phys. Chem. B.* **2007**;111:13748–13755.
- [8]. A.V. Sulimov, D.C. Kutov, V.B. Sulimov Parallel Supercomputer Docking Program of the New Generation: Finding Low Energy Minima Spectrum // *Communications in Computer and Information Science*, 4th Russian Supercomputing Days, RuSCDays, Moscow, Russia, September 24–25, 2018, Revised Selected Papers, Ed. V. Voevodin, S. Sobolev, Cham: Springer International Publishing, 2019, V. 965, P. 314-330.
- [9]. Sadovnichy, V., Tikhonravov, A., Voevodin, V., Opanasenko, V.: "Lomonosov": Supercomputing at Moscow State University. In: *Contemporary High Performance Computing: From Petascale toward Exascale*. pp. 283–307. Chapman & Hall/CRC Computational Science, CRC Press, Boca Raton, United States (2013).

## Механизмы образования фенантрена и антрацена при взаимодействии винилацетилен с нафталиновыми радикалами

**Евсеев М.М.<sup>1</sup>, Башкиров Е.К.<sup>1</sup>, Мебель А.М.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Самарский национальный исследовательский университет, Самара, Россия  
(*mihail.evseev.2011@mail.ru*)

<sup>2</sup> Международный университет Флориды, Майами, США

В настоящей работе рассматривается взаимодействие нафталиновых радикалов с винилацетиленом. В рамках исследования были определены основные каналы реакции, ведущие к образованию антрацена и фенантрена, и построена диаграмма потенциальной энергии для данной реакции.

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) и сажа, образующиеся в процессах горения, являются вредоносными побочными продуктами. В связи с данным фактом изучение механизмов формирования ПАУ становится важной целью исследований.

Механизмы формирования индена и нафталина из бензола были детально изучены в работе [1]. В связи с этим вопрос о развитии ПАУ с одного до двух колец может считаться разрешённым. Расширение ПАУ с двух до трёх колец также уже подвергалось исследованиям [2]. Тем не менее данный вопрос всё ещё представляет определённый интерес.

В рамках настоящей работы были определены основные и ряд второстепенных каналов реакции взаимодействия винилацетилена с нафталиновыми радикалами. В ходе исследования были выявлены (Рис. 1) безбарьерные каналы реакции, ведущие к образованию фенантрена и антрацена, вносящие определённый вклад в развитие ПАУ при низких температурах.

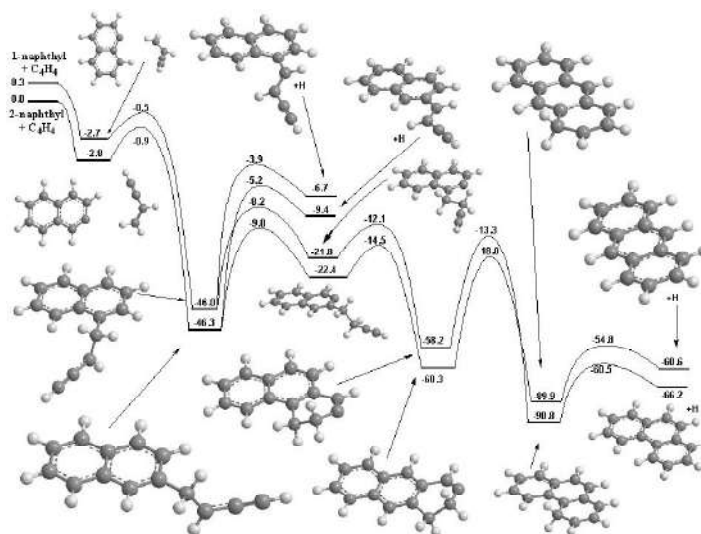


Рис. 1. Часть диаграммы потенциальной энергии с некоторыми основными каналами реакции. Расчеты выполнены на уровне теории  $G3(CC,MP2)//B3LYP/6-311G(d,p)$ . Относительные энергии приведены в ккал/моль.

### Список литературы

- [1] Mebel, A.M.; Landera, A.; Kaiser, R.I.; Formation Mechanisms of Naphthalene and Indene From the Interstellar Medium to Combustion Flames. *J. Phys. Chem. A.* 2017, 121(5), 901-926
- [2] Zhao L., Kaiser R.I., Xu B., Ablikim U., Ahmed M., Evseev M.M., Bashkirov E.K., Azyazov V.N. & Mebel A.M. Low-temperature formation of polycyclic aromatic hydrocarbons in Titan's atmosphere. *Nature Astronomy*, 2, 973–979, 2018.

## Механизмы образования изохинолина при взаимодействии винилацетилена с радикалом пиридина

**Коротченко А.С.<sup>1</sup>, Башкиров Е.К.<sup>1</sup>, Мебель А.М.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Самарский национальный исследовательский университет, Самара, Россия  
(alexkoroto@gmail.com)

<sup>2</sup> Международный университет Флориды, Майами, США

В настоящей работе рассматривается взаимодействие радикала пиридина с винилацетиленом. В рамках исследования были определены основные каналы реакции, ведущие к образованию изохинолина, и построена диаграмма потенциальной энергии для данной реакции.

Изохинолин является важным химическим соединением. Его применяют в синтезе сенсibiliзирующих красителей и лекарственных средств. Ядро изохинолина входит в состав изохинолиновых алкалоидов. В связи с данными фактами изучение механизмов формирования изохинолина становится важной целью исследований.

В работе [1] были подробно исследованы механизмы образования индена и нафталина из бензола. Также в этой статье были найдены каналы реакции, ведущие к образованию нафталина и не содержащие входных барьеров. В связи с данными, приведёнными в статье, и схожестью молекул бензола и пиридина возник вопрос о существовании аналогичных каналов формирования изохинолина при взаимодействии радикала пиридина с винилацетиленом. Поставленный вопрос являлся предметом изучения в настоящей работе.

В рамках настоящей работы были определены основные и ряд второстепенных каналов реакции взаимодействия винилацетилена с радикалом пиридина. В ходе исследования были выявлены (Рис. 1) каналы реакции, ведущие к образованию изохинолина. Необходимо отметить, что каналы реакции, приводящие к формированию изохинолина и не содержащие входных барьеров, в рамках данной работы обнаружены не были.

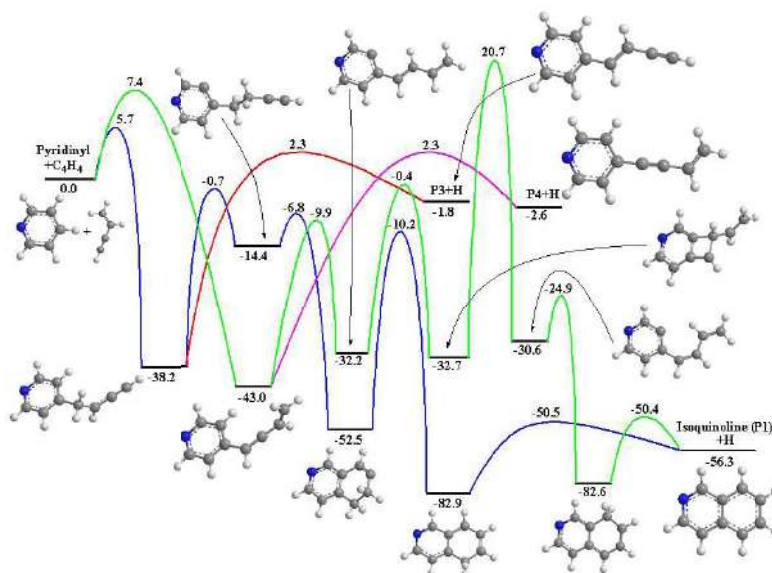


Рис. 1. Часть диаграммы потенциальной энергии с некоторыми основными каналами реакции. Расчеты выполнены на уровне теории G3(CC,MP2)//B3LYP/6-311G(d,p). Относительные энергии приведены в ккал/моль.

### Список литературы

- [1] Mebel, A.M.; Landera, A.; Kaiser, R.I.; Formation Mechanisms of Naphthalene and Indene From the Interstellar Medium to Combustion Flames. J. Phys. Chem. A. 2017, 121(5), 901-926

## Сравнительное исследование двух тетраэдрических комплексов кобальта с близкими структурами, но разными магнитными свойствами

**Кочетов Н.Е.<sup>1,2</sup>, Акимов А.В.<sup>2</sup>, Корчагин Д.В.<sup>2</sup>, Юрьева Е.А.<sup>2</sup>, Nehr Korn J.<sup>3</sup>, Holldack K.<sup>4</sup>, Schnegg A.<sup>5</sup> и Алдошин С.М.<sup>2</sup>**

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

<sup>2</sup> Институт Проблем Химической Физики, Черноголовка, Россия

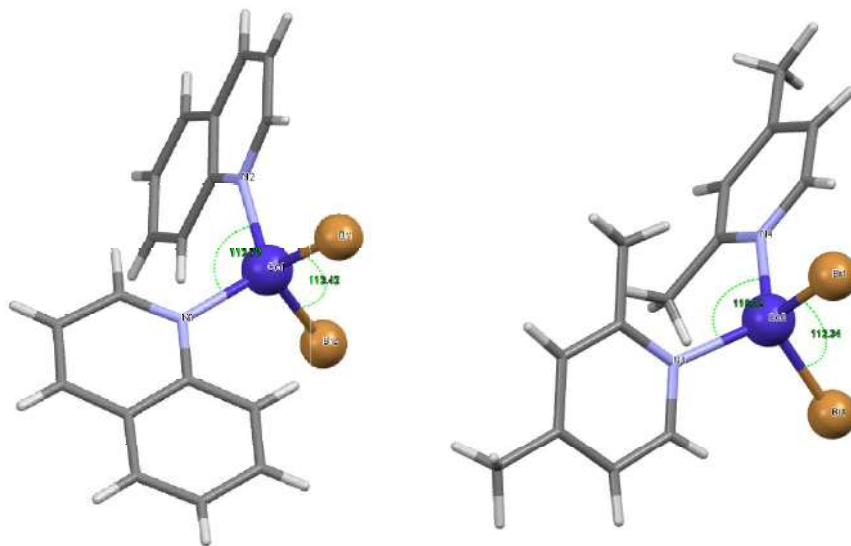
<sup>3</sup> National High Magnetic Field Laboratory & Florida State University, Таллахасси, США

<sup>4</sup> Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, Берлин, Германия

<sup>5</sup> MPI for Chemical Energy Conversion, Мюльхайм, Германия

Настоящая работа посвящена изучению магнитных свойств двух тетраэдрических комплексов кобальта  $\text{Co}(\text{N})_2\text{Br}_2$  с близкими структурами [1]. Существуют небольшие структурные различия, которые привели, однако, к сильно отличающимся магнитным свойствам. Самое поразительное, что только у одного комплекса наблюдается медленная релаксация намагниченности. [2,3] Было проведено сравнительное исследование, чтобы определить весь набор магнитных параметров, и чтобы идентифицировать структурный фактор этих комплексов, который оказывает влияние на их магнитные свойства. В этой работе использовались такие передовые экспериментальные методы, как низкотемпературная ЭПР спектроскопия в X-диапазоне, многочастотная ЭПР-спектроскопия и спектроскопия ЭПР FD-FT THz. Кроме того, ЭПР-спектроскопия в X-диапазоне позволила экспериментально определить знак расщепления в нулевом поле (ZFS) из-за эффекта термической поляризации. Оба комплекса имеют  $|D| \sim 6 \text{ см}^{-1}$ , большое соотношение  $E/D$ , но разные знаки величины ZFS. Комплекс с мономолекулярными магнитными свойствами имеет отрицательный знак  $D$ .

Проведенный квантово-химический модельный эксперимент показал, что небольшое изменение тетраэдрического угла может вызвать изменение знака  $D$ .



### Список литературы

[1] Denis V. Korchagin, Gennadii V. Shilov, Sergey M. Aldoshin, Roman B. Morgunov, Artem D. Talantsev, Elena A. Yureva Polyhedron 102 (2015) 147–151

- [2] Andrew V. Palii, Denis V. Korchagin, Elena A. Yureva, Alexander V. Akimov, Eugeni Ya. Misochko, Gennady V. Shilov, Artem D. Talantsev, Roman B. Morgunov, Sergey M. Aldoshin, and Boris S. Tsukerblat. *Inorganic Chemistry*. **2016**, № 55 (19), p. 9696–9706
- [3] D. V. Korchagin, A. Palii, E. A. Yureva, A. V. Akimov, E. Y. Misochko, G. V. Shilov, A. D. Talantsev, R. B. Morgunov, A. A. Shakin, S. M. Aldoshin and B. Tsukerblat, *Dalton Trans.*, **2017**, DOI: 10.1039/C7DT01236E

**Благодарности:** the Ministry of Education and Science of Russian Federation (Agreement No. 14.W03.31.0001-Institute of Problems of Chemical Physics, Chernogolovka). The National High Magnetic Field Laboratory is supported by National Science Foundation through NSF/DMR-1644779 and the State of Florida.

## **Зависимость электронных свойств H-связанных сегнетоэлектриков семейства $\text{KN}_2\text{PO}_4$ (KDP) от природы катиона. Квантово-химическое моделирование.**

**Михайлова Т.Ю., Бреславская Н.Н., Зайцева Е.С., Товбин Ю.К., Долин С.П.**  
*Институт общей и неорганической химии РАН, Москва, Россия (tttat@yandex.ru)*

В рамках предложенного подхода для описания свойств H-связанных сегнетоэлектриков и родственных материалов с независимым квантово-химическим определением всех необходимых параметров псевдоспинового гамильтониана для указанных систем получено объяснение основных причин наблюдаемых различий в характере упорядочения критических ионов (H/D), определяющим их сегнетоактивность.

### **Введение**

Из анализа литературы по H-связанным сегнетоэлектрикам (СЭ) различной природы следует, что к числу наиболее изученных на сегодня систем, и экспериментально и теоретически, несомненно, относятся материалы семейства  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  (KDP) и, прежде всего, сам KDP и его дейтероаналог DKDP [1-3]. И хотя состав всех 16 представителей этого семейства описывается единой формулой  $\text{M}(\text{H/D})_2\text{AO}_4$  (где  $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$ ,  $\text{A} = \text{P}, \text{As}$ ) некоторые их свойства (структурные, термодинамические, электрические и др.) часто могут серьезно различаться. Так, например, в 12 системах этого семейства, где  $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ , структурный фазовый переход из высокотемпературной неактивной фазы в низкотемпературную активную относится к СЭ типу, а в системах с  $\text{M} = \text{NH}_4$  (ADP и др.) – к анти-СЭ типу. Различными с точки зрения размерности сетки H/D-связей оказываются и структурные свойства этих систем: в 12 из них, где  $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4$ , она трехмерна, тогда как во всех системах с  $\text{M} = \text{Cs}$ , она имеет ярко выраженный одномерный характер.

### **Методика эксперимента**

В качестве модельного рассмотрен 8-спиновый кластер (рис.1). Расчеты энергетики выполнены посредством программного пакета Gaussian-09 в основном с базисом 6-311++G\*\*. Проверена пригодность применения упрощенных кластерных систем с моделированием только H-связей в виде  $\text{H}_3\text{O}_2^-$ , что позволило применить и экономичные методы (RHF, DFT), и методы более высокого уровня (CCSD и др.) [7].



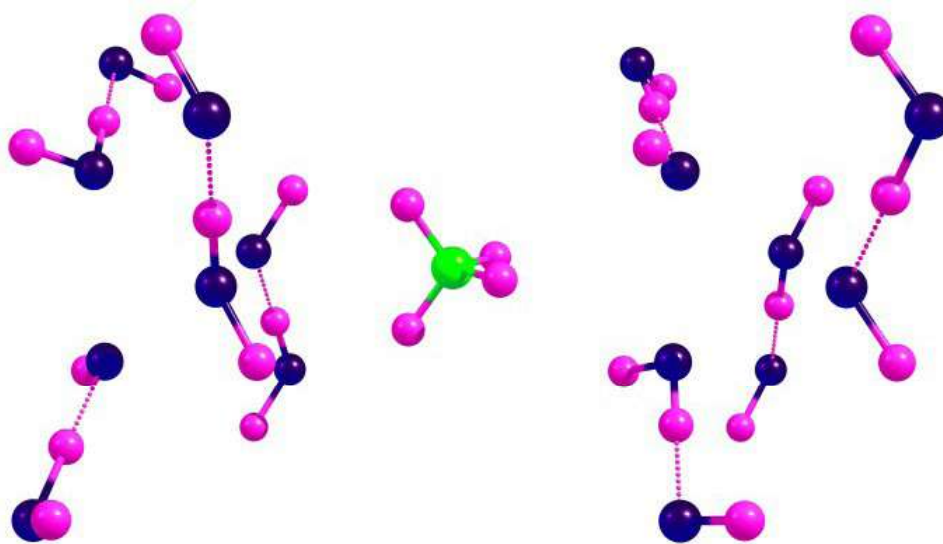


Рис.1. Модельный кластер  $NH_4^+ \cdot 8H_3O_2^-$ .

### Результаты и обсуждение

Анализ проведен в несколько стадий, на первой из которых расчеты были выполнены без учета катионов с опытными значениями параметра решетки «с», равным 6.90 Å (KDP) и 7.50 Å (ADP). Во всех случаях расчеты привели к выгодности анти-СЭ упорядочения.

На последующих этапах найдены энергии кластеров с разными катионами при обоих расстояниях. При этом предпочтительность анти-СЭ упорядочения усиливается при наличии аммония и меняет свой характер на СЭ при наличии калия. В итоге было получено разумное описание наблюдаемых различий даже при «центральной» (а не только оптимальной) координации обоих катионов в соответствующих пустотах.

### Список литературы

- [1] Вакс, В. Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков — М. : Наука, 1973. — 327 с.
- [2] Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах — М.: Наука; Физматлит, 1995. — 301 с.
- [3] Блинц Р., Жекш Б. Сегнетоэлектрики и анти-сегнетоэлектрики. Динамика решетки — М.: Мир. 1975. 402с
- [4] Levin A.A., Dolin S.P. J.Mol. Struct. 2000, 552, 39.
- [5] Dolin S.P., Mikhailova T.Y., Breslavskaya N.N., Levin A.A., International Journal of Quantum Chemistry. 2016. Т. 116. № 3. С. 202-210
- [6] А.А. Levin, S.P.Dolin, V.L.Lebedev, ЖНХ,42 (1997), 1321-1331
- [7] С.П. Долин, Т.Ю.Михайлова, Н.Н. Бреславская, Известия РАН, сер. Физ, №3 2018, с. 327-333

## Квантово-химическое моделирование образования диборана при гидролизе борогидрида магния и его производных. Расчеты и эксперименты.

**Соловьёв М.В., Зюбин А.С., Зюбина Т.С.**

*Институт Проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия (smv@icp.ac.ru)*

### Введение

Боргидрид магния,  $Mg(BH_4)_2$ , имеющий, высокую гравиметрическую (14,9 мас.%) и объемную (до 147-145 г/л) плотность водорода, считается одним из наиболее перспективных материалов для химического хранения водорода [1]. Одним из возможных способов извлечения водорода из  $Mg(BH_4)_2$  является его гидролиз, однако реакция может быть осложнена образованием диборана. Для выяснения сути процесса были синтезированы координационные соединения (КС) борогидрида магния с кислородсодержащими лигандами, подобранными таким образом, чтобы была возможность плавно менять окружение атома металла. Целью работы является исследование гидролитического поведения  $Mg(BH_4)_2$  и его КС: гидролитические свойства в зависимости от координационного окружения атома магния.

### Методика эксперимента

$\beta$ - $Mg(BH_4)_2$  и его координационные соединения:  $Mg(BH_4)_2 \times 0.5Et_2O$ ,  $Mg(BH_4)_2 \times 3ТГФ$   $Mg(BH_4)_2 \times diglime$  ( $CH_3O(CH_2)_2O(CH_2)_2OCH_3$ ) были выделены в виде индивидуальных кристаллов из растворов соответствующих лигандов. Полученные твердые соединения гидролизовали посредством добавления к твердому веществу воды по каплям, а полученные газообразные продукты проверяли на содержание диборана. Его количество определялось методом титрования борной кислоты в водном растворе в присутствии глицерина. Выделяющийся в ходе процесса газ пропускали через ловушки с охлажденным раствором тетрагидрофурана и диметилового эфира диэтиленгликоля (diglime). В полученный раствор в ТГФ приливали воду и глицерин. Титровали щелочью.

### Результаты и обсуждение

В ходе работы были получены два новых КС на основе борогидрида магния, а именно:  $Mg(BH_4)_2 \times 0.5Et_2O$  и  $Mg(BH_4)_2 \times diglime$ , структура которых, определенная методом РСА, приведена на рисунке 1.

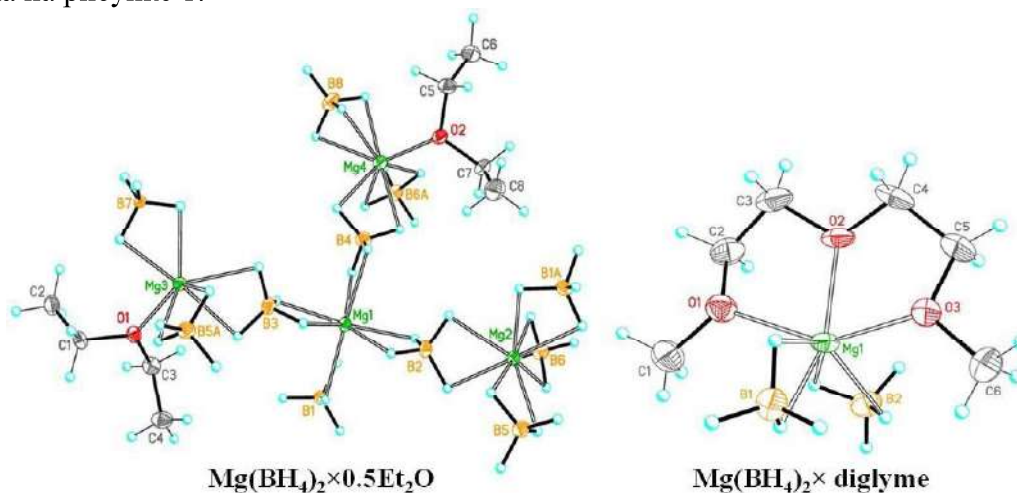


Рис. 1. Элементарная ячейка  $Mg(BH_4)_2 \times 0.5Et_2O$  и  $Mg(BH_4)_2 \times diglime$ .

Все полученные кристаллические вещества, а также жидкости брутто-состава  $Mg(BH_4)_2 \cdot 1,6Et_2O$  и  $Mg(BH_4)_2 \cdot 4Et_2O$  были введены в реакцию с жидкой водой. Результаты гидролиза представлены в таблице 1. Из этих данных видно, что в ряду увеличения количества атомов кислорода в координационной сфере атома магния  $Mg(BH_4)_2 \rightarrow Mg(BH_4)_2 \cdot 0,5Et_2O \rightarrow Mg(BH_4)_2 \cdot 3THF \rightarrow Mg(BH_4)_2 \cdot diglyme$  падает количество выделяющегося диборана от 6 мольных процентов до 0. При этом, для жидкостей уменьшение отношения боргидрид/лиганд приводит к обратному эффекту. В ряду  $Mg(BH_4)_2 \rightarrow Mg(BH_4)_2 \cdot 1,6Et_2O \rightarrow Mg(BH_4)_2 \cdot 4Et_2O$  количество диборана растёт от 6 до 31%. Наиболее вероятной причиной подобного поведения является то, что растворитель, в данном случае эфир, способен образовывать комплексы с  $BH_3$  стабилизируя его, что значительно поднимает выход  $B_2H_6$ .

Ранее, нами было проведено [2, 3] квантово-химическое моделирование отщепления молекулярного водорода из борогидрида натрия при взаимодействии с водой. Было показано, что реакция начинается с образования аниона  $H_3BOH^-$  в результате прямого взаимодействия  $BH_4^-$  и  $H_2O$  через двустадийный процесс с промежуточным образованием слабого комплекса  $[BH_3 \cdot H_2]$  и  $OH^-$ -аниона, стабилизированного молекулами воды и катионами. Следующим шагом является выделение  $H_2$  и происходит почти безбарьерное взаимодействие  $BH_3$  и  $OH^-$  с образованием  $H_3BOH^-$ .

В случае кристаллических КС борогидрида магния квантово-химическое моделирование показало, что побочный процесс генерации диборана делает возможным образование  $Mg-O-Mg$ -мостиков, то есть два соседних атома  $Mg$  стабилизируют  $OH^-$  при отделении  $BH_3$  от группы  $H_3BOH^-$  (Рис 2). Это означает, что размер и дентатность конкретных лигандов напрямую влияют на количество полученного диборана. Таким образом, чем больше лиганд и чем выше его хелатность, тем меньше количество диборана образуется.

Табл. 1. Результаты гидролиза

Вещество/состав	$B_2H_6$ моль%
$\beta$ - $Mg(BH_4)_2$	6
$Mg(BH_4)_2 \cdot 0,5Et_2O$	3
$Mg(BH_4)_2 \cdot 1,6Et_2O$ (жидкость)	18
$Mg(BH_4)_2 \cdot 4Et_2O$ (жидкость)	31
$Mg(BH_4)_2 \cdot 3THF$	1
$Mg(BH_4)_2 \cdot diglyme$	0

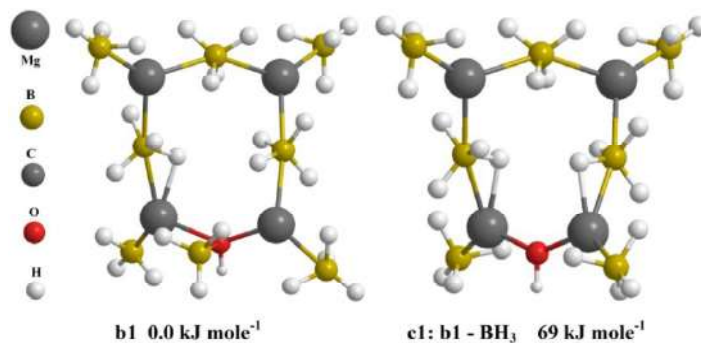


Рис. 2. Модель кластера  $[Mg(BH_4)_2]_4$  после удаления молекулы  $H_2$  (b1) и  $BH_3$  (b2).

### Список литературы

- [1] Yaroslav Filinchuk, Bo Richter, Torben R. Jensen, Vladimir Dmitriev, Dmitry Chernyshov, Hans Hagemann, Porous and dense magnesium borohydride frameworks: synthesis, stability, and reversible absorption of guest species, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 11162–11166,
- [2] A.S. Zyubin, T.S. Zyubina, O.V. Kravchenko, M.V. Solov'ev, Yu A. Dobrovol'skii, Quantum-chemical modeling of dehydrogenation of a sodium borohydride molecule in water, *Russ. J. Inorg. Chem.* 61 (2016) 731–739
- [3] A.S. Zyubin, T.S. Zyubina, O.V. Kravchenko, M.V. Solov'ev, M.V. Tsvetkov, Yu A. Dobrovol'skii, Effect of Sodium Borohydride Dihydrate Aggregation on the Barrier to Elimination of Hydrogen Molecule: Quantum-Chemical Modeling, *Russ. J. Inorg. Chem.* 62 (2017) 309–317

## Кинетика и механизм гидрирования магния, покрытого Ni-графеновым композитом

Тарасов Б.П.<sup>1</sup>, Можжухин С.А.<sup>1</sup>, Арбузов А.А.<sup>1</sup>, Володин А.А.<sup>1</sup>, Фурсиков П.В.<sup>1</sup>,  
Лотоцкий М.В.<sup>2</sup>, Яртысь А.В.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия (tarasov@icp.ac.ru)

<sup>2</sup>Университет Западно-Капской провинции, Кейптаун, ЮАР

<sup>3</sup>Институт энергетических технологий, Челлер, Норвегия

Полученные механохимическим методом в атмосфере водорода композиты гидрида магния с графеноподобным материалом с нанесенными наночастицами Ni являются перспективными водород-аккумулирующими материалами: они демонстрируют обратимую водородоемкость свыше 6.5 мас. % и высокую скорость сорбции и десорбции водорода. Математическая обработка кинетических кривых гидрирования и дегидрирования с использованием уравнения Авраами-Ерофеева позволила выявить их кинетические особенности и определить механизм реакций.

### Введение

Ранее нами запатентованы способы получения никель-графенового катализатора гидрирования [1] и водород-аккумулирующих материалов на основе магния [2]. Оригинальность нашего метода формирования магниевых систем заключается в механохимической обработке в водороде магния с Ni-графеновым композитом. Такой подход позволяет устранить основные недостатки магния как водород-аккумулирующего материала: (1) плохая кинетика гидрирования из-за образования сплошного слоя гидрида, через который плохо диффундирует атом водорода; (2) высокая температура гидрирования и дегидрирования; (3) спекание малых частиц магния при термическом разложении гидрида; (4) плохая теплопроводность гидрида магния, затрудняющая создание металлгидридного аккумулятора [3,4]. Композит из субмикронных частиц магния с Ni-графеновым покрытием обладает хорошей кинетикой гидрирования из-за наличия на поверхности каталитических частиц Ni и малого размера частиц Mg/MgH<sub>2</sub>, не спекается при дегидрировании гидрида из-за покрытия углеродом, обладает высокой теплопроводностью из-за наличия графеноподобной структуры.

В данной работе изучена кинетика обратимого гидрирования магния, покрытого Ni-графеновым композитом, выявлены лимитирующие стадии и выяснен механизм протекающих процессов.

### Методика эксперимента

Для приготовления композитов использован порошок магния с размером частиц 0.5–1 мм и никель-графеновый катализатор, содержащий от 5 до 60 мас. % Ni, полученный совместным восстановлением Ni(II) и оксида графита. Композиты MgH<sub>2</sub> с 10 мас. % Ni-графенового материала приготовлены с помощью высокоэнергетического помола в шаровой мельнице при начальном давлении водорода в размольном стакане 25 атм. Фазовый состав и микроструктура композитов охарактеризованы с помощью рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. Регистрация кинетических кривых десорбции и сорбции водорода проведена в лабораторной установке типа Сивертса в диапазоне температур 300–350°C и давлений 1–5.5 атм. Математическая обработка полученных экспериментальных данных проводилась с помощью уравнения Авраами-Ерофеева типа:

$$\alpha = A (1 - \exp[-(kt)^n]), \quad (1)$$

где  $\alpha$  – доля прореагировавшей фазы в данный момент времени  $t$ ,  $A$  – асимптотическое значение  $\alpha$  при  $t \rightarrow \infty$ ,  $k$  – константа скорости,  $n$  – фактор Авраами, численное значение которого характеризует механизм реакции. В качестве объектов сравнения использовались приготовленные аналогичным образом образцы MgH<sub>2</sub> без и с добавкой 10 мас. % графеноподобного материала (ГПМ).

## Результаты и обсуждение

Добавки ГПМ и, особенно, Ni/ГПМ значительно улучшают кинетику сорбции и десорбции водорода. Для примера, на рисунке 1 показаны кинетические кривые десорбции и сорбции для образцов  $MgH_2$ ,  $MgH_2 + ГПМ$  и  $MgH_2 + Ni/ГПМ$ , в котором никель-графеновый катализатор содержит 25 мас.% Ni. Численные значения факторов Авраами, полученные из математической обработки, позволяют сделать заключения о преимущественном механизме процессов дегидрирования (слева). Кривые сорбции 4–6 (справа) наилучшим образом описываются в предположении наличия в правой части уравнения (1) двух слагаемых, с различными параметрами,  $A_1, k_1, n_1$  и  $A_2, k_2, n_2$ , соответственно, причем  $k_1 \gg k_2$ , что говорит о вкладе сорбцию двух процессов гидрирования – «быстрого» и «медленного».

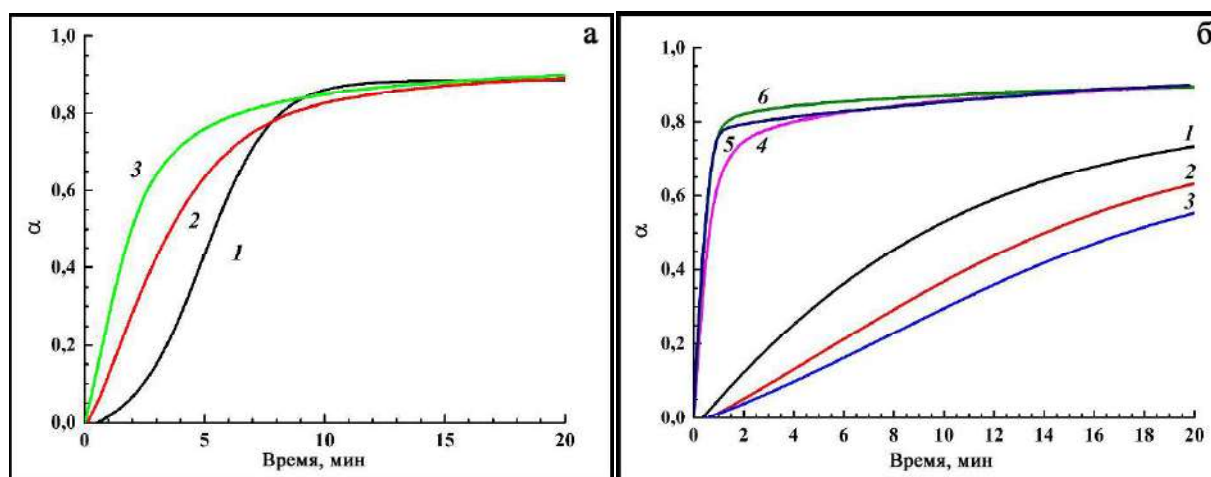


Рис. 1. а – кривые десорбции водорода при 350°C и 1 атм образцами:  $MgH_2$  (1),  $MgH_2 + ГПМ$  (2) и  $MgH_2 + Ni/ГПМ$  (3), б – кривые сорбции водорода при 5.5 атм и 300°C образцами: Mg (1–3) и  $MgH_2 + Ni/ГПМ$  (4–6) на 1-м (1,4), 5-м (2,5) и 10-м (3,6) циклах гидрирования.

Константа скорости реакции возрастает более чем в 2 и 6.5 раз при гидрировании Mg+ГПМ и Mg+Ni/ГПМ, соответственно, по сравнению с Mg без добавок. Константа скорости дегидрирования увеличивается, соответственно, в 1.4 и 2.3 раза. Наконец, константа скорости повторного гидрирования для композитов с добавками Ni/ГПМ в 15–35 раз выше, чем для образца без добавок. Для всех процессов эффект добавок выражается также в значительном снижении фактора Авраами, что указывает на имеющее место ограничение областей зародышеобразования (но при этом скорость данного процесса растет), а вклад диффузии атомов H становится лимитирующей стадией. Добавки Ni/ГПМ также улучшают циклическую стабильность, обеспечивая быстрое и практически полное повторное гидрирование в течение, по меньшей мере, десяти циклов. В ходе циклирования вклад «медленного» процесса в кинетику сорбции уменьшается без уменьшения водородоемкости композита.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках ФЦП-БРИКС по Соглашению № 14.613.21.0087 (Уникальный идентификатор RFMEFI61318X0087).

## Список литературы

- [1] А.А.Арбузов, С.А.Можжухин, А.А.Володин, П.В.Фурсиков, Б.П. Тарасов // Патент № 2660232, приоритет от 15.06.2016 г., дата гос. регистрации 10.07.2018 г. Бюл. № 19.
- [2] А.А.Арбузов, С.А.Можжухин, А.А.Володин, П.В.Фурсиков, Б.П.Тарасов // Патент № 2675882, приоритет от 21.12.2016 г., дата гос. регистрации 25.12.2018 г. Бюл. № 36.
- [3] П.В. Фурсиков, Б.П. Тарасов // Изв. АН. Сер.хим. 2018. № 2. С. 193–199.
- [4] В.Р. Tarasov, А.А. Arbuzov, S.A. Mozhzhuhin, А.А. Volodin, P.V. Fursikov, M.V. Lototskyu, V.A. Yartys // Int. J. HydrogenEnergy. 2019, in press.

### Секция 3. “Строение и превращение органических молекул”

## Multidisciplinary Efforts Toward Catalyst Design: Insight into the C-H functionalization jungle

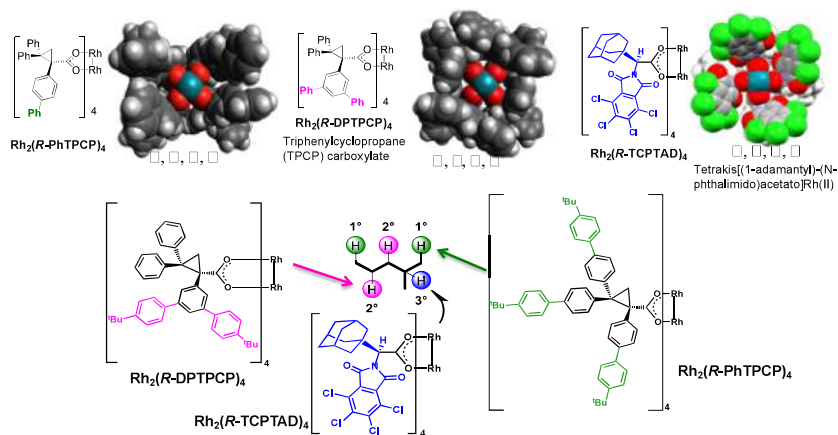
Musaev Djamaladdin G.

Cherry L. Emerson Center for Scientific Computation, and Department of Chemistry, Emory University, Atlanta, Georgia, USA, 30345

Quick developments in computers and computational methodology have made the computation one of valuable tools of multidisciplinary research in the frontiers of molecular sciences. Today, computation not only can explain complex experimental findings but also can predict new materials, reactions and processes, as well as can help on designing of vital technologies. Success on these directions require close collaboration not only experimentalist and theoreticians but also scientist cross the disciplines. My presentation is designed to elaborate a few multidisciplinary research projects of my group at the Emerson Center for Scientific Computation of the Emory University. Namely,

1. **Selective C–H Bond Functionalization.** The C–H functionalization—defined as the transformation of “inert” C–H bonds into C–C, C–N, C–O, C–halogen and other C–heteroatom bonds—is a viable strategy for the synthesis of complex organic targets and efficient late-state modifications of advanced molecular scaffolds. A foremost challenge of this transformative research is to control site-selectivity of the reaction. As we can imagine this monumental, transformative and multidisciplinary task will require close and true collaboration of scientists with chemical (organic, inorganic, analytical, biological, physical and engineering skills.

#### Designing of Predictive Model for Diastereo- and Enantioselective C-H functionalization by Rh<sub>2</sub>-Tetracarboxylate bridged complexes



**Figure 1.** Designed dirhodium-tetracarboxylate bridged catalyst for site-selective functionalization

Success on the selective C–H functionalization will lead to the effective utilization of vast hydrocarbons, direct conversion of methane (and other small hydrocarbons) to methanol (and fuel), design of novel drugs, and organic and inorganic materials with a given functionalities.

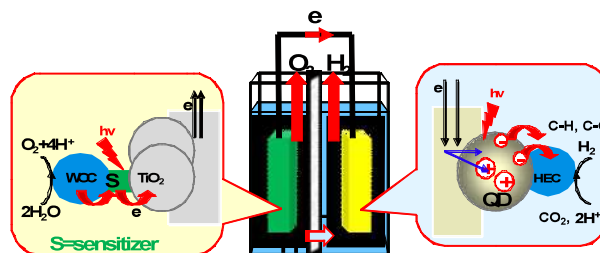
We closely collaborate with experimentalists from many countries. These collaborative efforts (with collaboration Prof. Huw Davies (Emory)) have led to discovery of new dirhodium catalysts for effective site-selective functionalization of the most accessible non-activated secondary, tertiary and primary C–H bonds by means of rhodium carbene-induced C–H insertion (as example, see Figure 1 and Reference [1]).

I also will discuss the directing group mediated and Pd-catalyzed C–H functionalization which is collaborative with Profs. Jin-Quan Yu (Scripps Institute), Jared Lewis (Purdue University), Shannon Stahl (University of Wisconsin), Ken Itami (ITbM, Nagoya), Richmond Sarpong (Berkeley) and others.

**Solar energy -to- chemical energy conversion.** There are multiple concerns with respect to

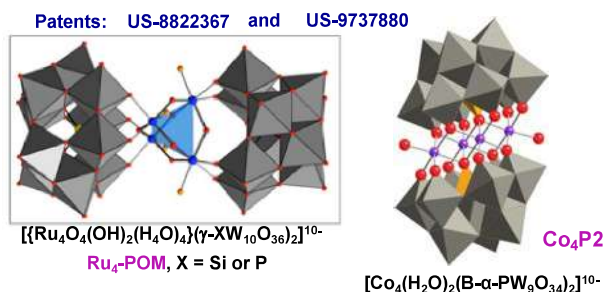
generation, storage and utilization of energy on a global scale, which have emphasized the solar-to-chemical-energy conversion the most effective technology for the production and storage of solar fuel. The two prominent foci of this strategy are hydrogen production via water splitting and carbon-based fuel production via CO<sub>2</sub> reduction. Regardless, all approaches to this problem must perform four linked operations efficiently (see Scheme 1): (1) absorb light with charge separation; (2) capture of the resulting charge-separated state (exciton) by removal of either the electron or the hole; (3) transfer multiple electrons to a catalyst that reduces water or carbon dioxide; and (4) transfer multiple holes on the opposite end of the nanostructure or device to a water oxidation catalyst (WOC) that evolves oxygen, i.e. catalyzes water oxidation. There is considerable ongoing research in my group targeting each unit operation.

One of the existing challenges of this field, is development stable and efficient water oxidation Catalyst (WOC). Currently, we were prepared several polyoxometalates (POMs), such as  $[\{\text{Ru}_4\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4\}(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2]^{10-}$  (**Ru<sub>4</sub>-POM**),  $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$  (**Co<sub>4</sub>P2**) and  $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{VW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$  (**Co<sub>4</sub>V2**), which are homogeneous water oxidation catalysts (see Figure 1). We thoroughly characterized and demonstrated that these systems catalyze water oxidation in both dark and visible-light-driven conditions. The quantum efficiency of O<sub>2</sub> formation at 6.0 μM reaches *ca.* 68%.



Recently, we also have prepared POM-based molecular metal-oxide supported tri-rhenium carbonyl cluster complex,  $[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\{\text{Re}(\text{CO})_3\}_3\{\text{ORb}(\text{H}_2\text{O})\}(\mu_3\text{-OH})]^{9-}$ , which serves as model for metal oxide-supported multi-metal organo-transition metal catalysts.

We also study of intimate details of interfacial charge transfer in junction of bulk materials and single molecules. Success in this direction requires developments of accurate and practical computational approaches. Recent years we developed of a novel hybrid quantum mechanical computational methodology to study interfacial charge transfer (ICT) between WOCs and sensitizers, as well as between SMOs (including quantum dots (QDs) and electron scavengers. The developed method Bulk Adjusted LCAO approach is ideally suited for calculations of QDs of generic shape and composition as well as QDs of lower dimensionality, such as nano-rods, nano-wires, nano-disks, etc.



## References

- [1] (a) K. Liao, S. Negretti, D. G. Musaev, J. Bacsá, H. M. L. Davies, *Nature*, **2016**, 533(7602), 230; (b) K. Liao, T. Pickle, V. Boyarskikh, D.G. Musaev, H. M. L. Davies, *Nature*, **2017**, 551, 609; (c) J. Fu, Z. Ren, J. Bacsá, D. G. Musaev, H. M. L. Davies, *Nature*, **2018**, 564 (7736), 395; (d) K. Liao, Y.F. Yang, Y. Li, J. N. Sanders, K. N. Houk, D. G. Musaev, H. M. L. Davies, *Nature Chem.*, **2018**, 10, 1048.
- [2] (a) Geletii, Y. V.; Botar, B.; Kögerler, P.; Hillesheim, D. A.; Musaev, D. G.; Hill, C. L., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3896; (b) Yin, Q.; Tan, J. M.; Besson, C.; Geletii, Y. V.; Musaev, D. G.; Kuznetsov, A. E.; Luo, Z.; Hardcastle, K. I.; Hill, C. L., *Science* **2010**, 328, 342-345; (c) Lv, H.; Song, J.; Geletii, Y. V.; Vickers, J. W.; Sumliner, J. M.; Musaev, D. G.; Kögerler, P.; Zhuk, P. F.; Bacsá, J.; Zhu, G.; Hill, C. L., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136 (26), 9268.
- [3] (a) Kaledin, A. L.; Lian, T.; Hill, C. L.; Musaev, D. G., *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, 10 (8), 3409; (b) Kaledin, A. L.; Hill, C. L.; Lian, T.; Musaev, D. G., *J. Comp. Chem.*, **2019**, 40, 212; (c) Kaledin, A. L.; Hill, C. L.; Lian, T.; Musaev, D. G., *J. Chem. Phys.*, **2019**, accepted

## Новые реакции ацетилена и их продукты: квантовая химия и эксперимент

**Витковская Н.М.<sup>1</sup>, Орел В.Б.<sup>1</sup>, Кобычев В.Б.<sup>1</sup>, Бобков А.С.<sup>1</sup>, Трофимов Б.А.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия (e-mail: [vita@cc.isu.ru](mailto:vita@cc.isu.ru))

<sup>2</sup>Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Россия (e-mail: [boris\\_trofimov@irioch.irk.ru](mailto:boris_trofimov@irioch.irk.ru))

### Введение

Широкое применение суперосновных систем (MOH/DMSO, MOBu<sup>t</sup>/DMSO; M = Na, K) привело к усовершенствованию фундаментальных и практически важных реакций ацетилена, а также к разработке новых реакций самосборки и самоорганизации сложных молекул с участием ацетиленов [1]. Проведение квантовохимических исследований является важным дополнением экспериментальных данных в описании механизмов реакций ацетилена.

### Методика расчетов

Оптимизация геометрии выполнена в рамках метода B3LYP/6-31+G\*, в том же приближении оценивались гармонические частоты и соответствующие колебательные поправки. Энергии найденных стационарных точек уточнялись в методах CBS-Q//B3, B2PLYP/6-311+G\*\*, MP2/6-311++G\*\*. Дополнительно учитывалась энергия сольватации в DMSO в модели IEF PCM. Проведенные нами исследования позволили разработать общую концепцию катализа супероснованиями и использовать для описания суперосновного окружения модели разной сложности: модель с явным включением в расчет недиссоциированной молекулы MOH(OBu<sup>t</sup>) и ближайшего сольватного окружения MOH(OBu<sup>t</sup>)·nDMSO (M=Na, n=4; M=K, n=5), моносольватную с учетом одной молекулы DMSO и недиссоциированной молекулы основания и простую анионную модель, рассматривающую сольватное окружение только как поляризуемый континуум [2–10].

### Результаты и обсуждение

Нами показано, что регионаправленность и Z-стереоселективность реакций винилирования для замещенных ацетиленов HC≡CMe, MeC≡CMe, HC≡CPh, n-HC≡CPhC≡CH) в системе KOH/DMSO/CH<sub>3</sub>OH/R<sub>2</sub>C<sup>β</sup>≡C<sup>α</sup>R<sub>1</sub> обеспечивается различием величин активационных барьеров присоединения нуклеофила по α- и β-положениям этинов, а также возможностью изомеризации промежуточного карбаниона [11].

Проведен сравнительный анализ механизма образования дивинилсульфида в ходе нуклеофильного присоединения гидросульфид-иона к ацетилену и механизма образования 2-винилокси-1,3-бутадиена из трех молекул ацетилена и одной молекулы воды [7].

Изучено влияние воды на реакции винилирования и этинирования ацетиленом в системах KOH/DMSO и NaOH/DMSO. Показано, что введение молекулы воды снижает активность O-, S- и C-нуклеофилов за счет гидратации атакующих анионов. Подвижность молекул воды в координационной сфере NaOH·4DMSO·H<sub>2</sub>O и KOH·5DMSO·H<sub>2</sub>O обеспечивает свободный транспорт протона к карбанионному центру на заключительных стадиях и образование конечного продукта с регенерацией супероснования [6].

Квантовохимическое исследование поверхностей потенциальной энергии каскадных превращений кетонов с ацетиленами позволило построить реакционные профили образования фуранов, 6,8-диоксабицикло[3.2.1]октанов и циклопентенолов. Показано, что, несмотря на наибольшую термодинамическую выгодность замещенных фуранов, направление каскадных превращений алкиларилкетонс с ацетиленом определяется соотношением активационных барьеров стадии нуклеофильного присоединения этинид-ионов и карбанионов алкиларилкетонс по двойной C=C связи α,β-ненасыщенных кетонов. Наличие объемных заместителей при карбонильной группе или в α-положении двойной C=C



связи приводит к термодинамической неустойчивости 6,8-диоксабицикло[3.2.1]октанов относительно алкиларилкетонров и ацетиленов, и образование замещенных фуранов в этом случае становится единственно возможным [9,12].

В рамках прецизионного подхода CBS-Q//B3 установлен механизм нуклеофильного присоединения ацетофенона к метоксипропину и метоксиаллену в суперосновной среде KOH/DMSO. Присоединение исходного карбаниона кетона к пропаргильной и алленильной системам происходит с энергиями активации, типичными для винилирования кетонров, а добавление промежуточного  $\alpha$ -карбаниона к терминальному положению метоксиаллена с образованием *E*-диаддукта связано с необычно низким барьером активации, что объясняет его преобладание в реакционной смеси [10].

Выполнено исследование механизма многостадийной реакции 2-пирролилметанола с пропаргилхлоридом с участием супероснования KOH/DMSO. Показано, что при наличии двух вероятных нуклеофильных реакционных центров в 2-пирролилметаноле пропаргильная группа последовательно присоединяется по атомам азота и кислорода. Промежуточный *N*-пропаргилпиррол-2-илметанол и получаемый из него посредством ацетилен-алленовой изомеризации *N*-алленилпиррол-2-илметанол могут циклизироваться с участием алколятиона по терминальному и интернальному атомам ненасыщенного фрагмента с образованием шестичленных оксазиновых и семичленных оксазепиновых аннелированных к пиррольному ядру циклам. Для пропаргильной формы выгоднее образование оксазепинового цикла, а для алленильной – оксазинового. Наименьший активационный барьер циклизации (13,2 ккал/моль) получен для экспериментально наблюдаемого 3-*Me*-1*H*-пирроло[2,1-*c*][1,4]оксазина [13].

В целом полученные результаты способствуют установлению механизмов беспрецедентных реакций ацетиленов в суперосновных средах, позволяют описать последовательность и особенности ключевых реакционных стадий, охарактеризовать природу и роль суперосновного реакционного центра.

*Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России № 4.1671.2017/4.6 и поддержана грантом РФФИ № 18-03-00573 а*

### Список литературы

- [1] B.A. Trofimov, E.Y. Schmidt, Acc. Chem. Res. 51 (2018) 1117–1130.
- [2] N.M. Vitkovskaya, E.Y. Larionova, V.B. Kobychiev, N. V Kaempf, B.A. Trofimov, Int. J. Quantum Chem. 111 (2011) 2519–2524.
- [3] N.M. Vitkovskaya, E.Y. Larionova, A.D. Skitnevskaya, V.B. Kobychiev, B.A. Trofimov, Russ. Chem. Bull. 62 (2013) 26–32.
- [4] V.B. Kobychiev, N.M. Vitkovskaya, V.B. Orel, E.Y. Schmidt, B.A. Trofimov, Russ. Chem. Bull. 64 (2015) 518–524.
- [5] N.M. Vitkovskaya, E.Y. Larionova, A.D. Skitnevskaya, B.A. Trofimov, Tetrahedron Lett. 56 (2015) 1063–1066.
- [6] N.M. Vitkovskaya, V.B. Orel, V.B. Kobychiev, A.S. Bobkov, E.Y. Larionova, B.A. Trofimov, J. Phys. Org. Chem. 30 (2017) e3669 (1-11).
- [7] N.M. Vitkovskaya, V.B. Kobychiev, A.D. Skitnevskaya, V.B. Orel, A.S. Bobkov, A.A. Zubarev, B.A. Trofimov, Tetrahedron Lett. 58 (2017).
- [8] V.B. Orel, N.M. Vitkovskaya, V.B. Kobychiev, B.A. Trofimov, J. Org. Chem. 83 (2018) 3719–3726.
- [9] N.M. Vitkovskaya, V.B. Orel, V.B. Kobychiev, E.Y. Schmidt, B.A. Trofimov, Int. J. Quantum Chem. 118 (2018) e25689 (1-10).
- [10] N.M. Vitkovskaya, V.B. Kobychiev, A.S. Bobkov, V.B. Orel, E.Y. Schmidt, B.A. Trofimov, J. Org. Chem. 82 (2017) 12467–12476.
- [11] N.M. Vitkovskaya, A.D. Skitnevskaya, V.B. Kobychiev, B.A. Trofimov, 452 (2013) 227–229.
- [12] V.B. Kobychiev, V.B. Orel, D. V. Zankov, N.M. Vitkovskaya, B.A. Trofimov, Russ. Chem. Bull. 66 (2017) 2227–2233.
- [13] A.S. Bobkov, N.M. Vitkovskaya, V.B. Kobychiev, S.V. Kuznetsova, A.V. Ivanov, B.A. Trofimov, B. Abstr. 16-Th V.A. Fock Meet. Theor. Quantum Comput. Chem., Sochi, 2018: p. 2191.

## Structure and reactivity of fullerene-nitrogen complexes of alkali metals

Shestakov A.F.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 142432, Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation. E-mail: a.s@icp.ac.ru;

<sup>2</sup> Department of Fundamental Physical and Chemical Engineering, M.V. Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory, Moscow 119991, Russian Federation

### Introduction

The mysterious process of catalytic reduction of nitrogen to ammonia in an aqueous medium in the presence of a C<sub>60</sub> complex with  $\gamma$ -cyclodextrin ( $\gamma$ -CD) 1: 2 in the range of potentials of C<sub>60</sub> reduction to dianion was observed [1-2]. This intriguing observation was considered as the first example of non metal nitrogen fixation [1]. However, a detailed theoretical study of possible mechanisms for the interaction of fullerene anions and its protonated forms with the N<sub>2</sub> molecule [3] shows that the formation of chemically bound forms of molecular nitrogen in these processes is thermodynamically forbidden. Thus, the question of the way of activation of the nitrogen molecule in this system is still open. In the supramolecular complex C<sub>60</sub>( $\gamma$ -CD)<sub>2</sub>, the equatorial belt of C atoms is accessible to molecules from the solution. Due to the presence of a background electrolyte containing ions of the alkali metal M<sup>+</sup>, ionic associates {(C<sub>60</sub>)<sup>2-</sup>(M<sup>+</sup>)<sub>n</sub>}( $\gamma$ -CD)<sub>2</sub> n=1,2 are inevitably formed during the C<sub>60</sub> reduction process

### Theoretical calculations

For the quantum-chemical simulation, the PBE density functional method [4] was applied using the three-exponential basis with the polarization functions C, N, (5s, 5p, 2d) / [3s, 3p, 2d], Li (4s, 1p) / [4s, 1p], H (5s, 1p) / [3s, 1p] for valence electrons and the core SBK-JC pseudopotential [5]. All calculations were performed with the help of the program package PRIRODA 04 [6] using computing facilities of Joint Supercomputer Center of RAS.

### Results and discussion

It was found that in the complexes (C<sub>60</sub>MN<sub>2</sub>)<sup>-</sup> N<sub>2</sub> binding energy is 7.0, 5.3 and 4.7 kcal/mol for M = Li, Na and K, respectively. In neutral associates (C<sub>60</sub>Li<sub>2</sub>N<sub>2</sub>) coordinated N<sub>2</sub> molecule is protonated under interaction with H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. With a small activation energy the adduct (LiC<sub>60</sub>LiN<sub>2</sub>H)<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O) (see Fig 1a) is transformed into the primary protonation product with N-C bond with energy gain of 10 kcal/mol. The structure of transition state is shown in Fig 1b. The coordination of H<sub>2</sub>O molecule on Li atoms only increases the gain up to 12 kcal/mol.

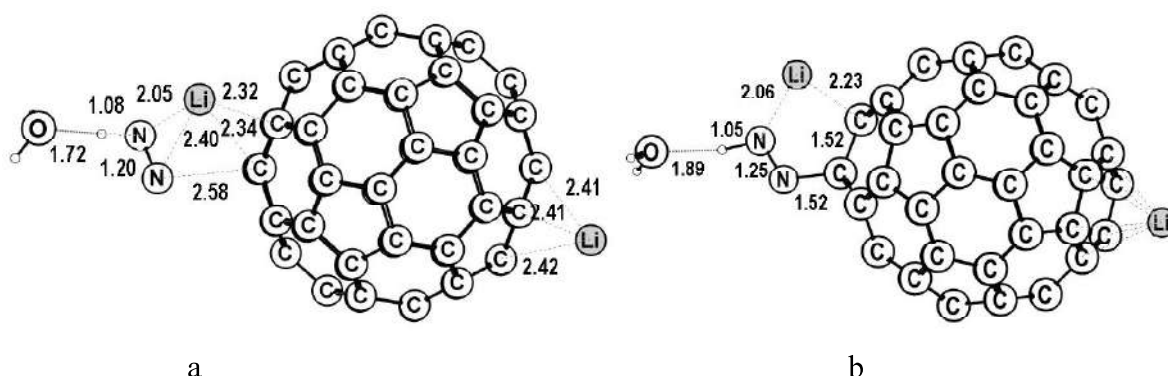
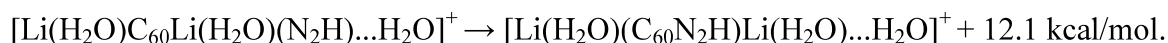


Fig. 1. The calculated structure of Li(C<sub>60</sub>N<sub>2</sub>H)Li<sup>+</sup>...H<sub>2</sub>O complex (b) and of the transition state (a) of its formation.

The presence of aqua ligands leads to a slight increase in the energy gain of the formation of a primary product with a C-N bond



The structure of the complexes is shown in Fig. 2.

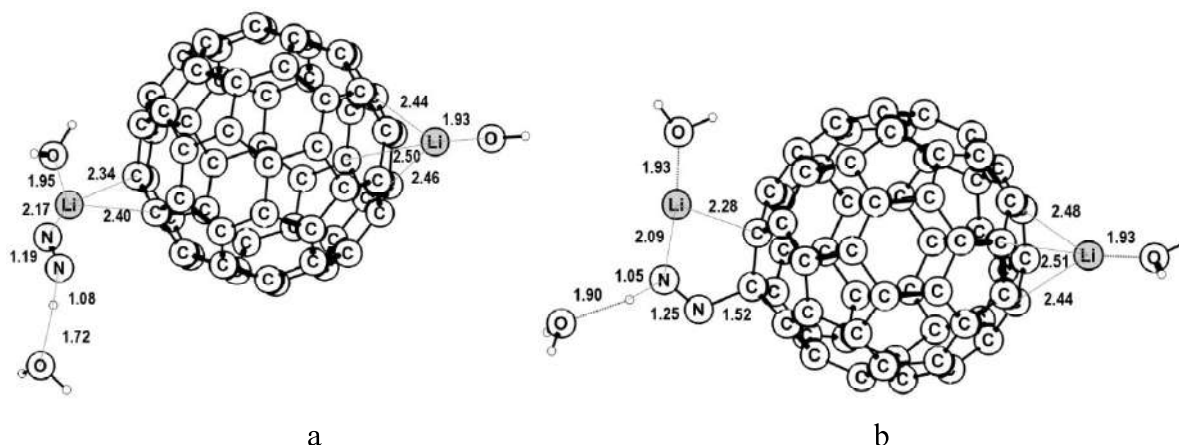


Fig. 2. The calculated structure of  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})\text{C}_{60}\text{Li}(\text{H}_2\text{O})(\text{N}_2\text{H})\dots\text{H}_2\text{O}]^+$  (a)  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_{60}\text{N}_2\text{H})\text{Li}(\text{H}_2\text{O})\dots\text{H}_2\text{O}]^+$  (b) complexes.

The optimization of the supramolecular structure  $\{\text{Li}(\text{H}_2\text{O})\text{C}_{60}\text{Li}(\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})\}(\gamma\text{-CD})_2$  related to the  $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})\text{C}_{60}\text{Li}(\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})$  complex (see Fig. 2) reveals the formation of coordination Li-O bond of 2.20 Å and hydrogen bond HOH...O of 1.62 Å with participation of hydroxyl O atoms of  $\gamma$ -CD molecules. This lead to small elongation of Li-N and Li-C bonds in  $\text{C}_{60}\text{Li}(\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})$  fragment upto 2.20 and 2.31, 2.40 Å respectively. The mean Li-C distance in  $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})\text{C}_{60}$  fragment becomes 1.45 Å instead of 1.39 Å. No doubts that solvated protons also will form hydrogen bonds with hydroxyl groups of  $\gamma$ -CD molecules. It means that the cyclodextrin shell in the  $\text{C}_{60}(\gamma\text{-CD})_2$  complex plays a dual role, on the one hand it allows solubilization of the fullerene in an aqueous medium and, on the other hand, may actively participate in chemical process. For example, one may assume that it serves as an anchor for the solvated proton (counter ion instead of  $\text{M}^+$ ), focusing it on protonation of coordinated nitrogen molecule.

The main result of the study of  $\text{N}_2$  interaction with adduct of  $\text{C}_{60}^{2-}$  and alkali metal ions is the possibility of formation of weak dinitrogen complexes which have high reactivity towards hydronium and give primary nitrogen fixation products with energy gain. Thus the consideration of the simplest models gives a new insight on the nature of nitrogen fixation in the presence  $\text{C}_{60}$ . Of course, for the better understanding it is necessary a precise study of much more complicated systems with inclusion of  $\gamma$ -CD shell of  $\text{C}_{60}$ . It will be the subject of further study.

### Literature

- [1] Y. Nishibayashi, M. Saito, S. Uemura, S. Takekuma, H. Takekuma, Z. Yoshida, Nature. 428 (2004) 279-280.
- [2] L. Pospisil, J. Bulckova, M. Hromadova, M. Gal, S. Civis, J. Cihelka, J. Tarabek, Chem. Comm. 22 (2007) 2270-2272.
- [3] A. F. Shestakov, Russ. J. General Chem. 78 (2008) 811-821.
- [4] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [5] W.J. Stevens, H. Basch, M. Krauss, J. Chem. Phys. 81 (1984) 6026.
- [6] D.N. Laikov, Yu.A. Ustynyuk, Russ. Chem. Bull. 54 (2005) 820.

## Квантовохимическое моделирование образования терфениловой структуры из фенилацетилена и ацетофенона

**Кобычев В.Б.<sup>1</sup>, Манжуева А.А.<sup>1</sup>, Орел В.Б.<sup>1</sup>, Трофимов Б.А.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия (e-mail: gimli@cc.isu.ru)*

<sup>2</sup> *Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, Россия (e-mail: boris\_trofimov@irioch.irk.ru)*

В рамках метода B2PLYP/6-311+G\*\*//B3LYP/6-31+G\* исследован возможный механизм образования [1,1':4',1''-терфенил]-2'-ил(фенил)метанона из фенилацетилена и ацетофенона.

### Введение

Открытая недавно реакция винилирования кетонов ацетиленами в присутствии супероснований [1] дает начало ряду разнообразных каскадных трансформаций. К их числу относится образование терфенилов из ацетиленов и арилацетиленов [2], простейшим примером которой является образование [1,1':4',1''-терфенил]-2'-ил(фенил)метанона из фенилацетилена и ацетофенона (рис. 1).

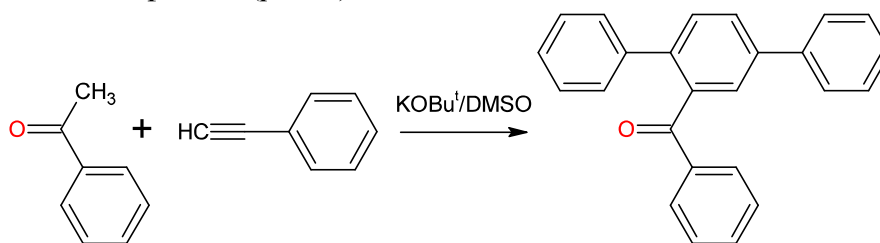


Рис. 1. Схема реакции образования терфениловой структуры из фенилацетилена и ацетофенона

Авторы экспериментальной работы [2] отмечают, что при замене ацетофенона пропиофеноном реакция останавливается на стадии винилирования. Механизм реакции до конца не установлен, и его моделирование в рамках методов квантовой химии стало задачей данного исследования.

### Методика расчетов

Оптимизация геометрии выполнена в рамках метода B3LYP/6-31+G\*, в том же приближении оценивались гармонические частоты и соответствующие колебательные поправки. Энергии найденных стационарных точек далее уточнялись с использованием дважды гибридного функционала B2PLYP и базиса 6-311+G\*\*. Влияние растворителя учитывалось в рамках модели SMD. Кроме того, учитывалось изменение энтропии при переходе из газовой фазы в раствор ДМСО [3].

### Результаты и обсуждение

На начальной стадии реакции образующийся енолят-ион  $\text{PhC(O)CH}_2^-$  присоединяется к тройной связи  $\text{HC}\equiv\text{C-Ph}$  с образованием *E*-изомера  $\beta,\gamma$ -ненасыщенного кетона. Активационный барьер этой стадии оценен в используемом приближении в 16,09 ккал/моль.

Катализируемая основанием автоконденсация образующегося 1,4-дифенилбутен-3-она-1 (**1**) рассматривается в качестве одной из ключевых стадий реакции. Примечательно, что минимума на ППЭ, который соответствовал бы ионному интермедиату (**2**) на пути атаки карбонильного центра енолят-ионом  $\text{PhC(O)CH}^-\text{CH}=\text{CHPh}$ , не удается локализовать ни для газовой фазы, ни для раствора ДМСО. В то же время этот неустойчивый по отношению к распаду на исходные составляющие интермедиат удается зафиксировать в комплексе с молекулой воды. Стабильный минимум соответствует продукту протонирования **2**, однако

ни один из участников реакции (вода, кетоны, фенилацетилен, *трет*-бутанол) не обладает достаточной кислотностью, чтобы осуществить такое протонирование. По-видимому, именно этим обстоятельством обусловлена необходимость введения в реакционную смесь 0,66 мольных эквивалентов уксусной кислоты [2].

Образующийся кетол (**3**) термодинамически нестабилен ( $\Delta H = 25,39$  ккал/моль относительно исходных 1,4-дифенилбутен-3-она-1 и его аниона), однако может быть стабилизирован в ходе катализируемой оставшимся основанием дегидратации. Первым шагом такой дегидратации является легкое отщепление протона, находящегося в  $\alpha$ -положении к карбонильной группе с дальнейшим элиминированием гидроксид-иона. В реакции с участием пропиофенона эта стадия неосуществима, поскольку подвижный протон в соответствующем кетоле замещен метильной группой, и реакция полностью смещена в сторону  $\beta,\gamma$ -ненасыщенного кетона, частично изомеризирующегося в  $\alpha,\beta$ -ненасыщенный изомер.

Образующийся продукт конденсации далее способен претерпевать 1,3-прототропную перегруппировку, стереоселективно образуя (2*Z*,4*E*)-1,3,6-трифенил-2-((*E*)-стирил)гексадиен-2,4-он-1 (**4**), который на 2,56 ккал/моль устойчивее своего 4*Z*-изомера. Активационный барьер дисротаторной циклизации **4** в (5'-бензил-4',5'-дигидро-[1,1':4',1''-терфенил]-2'-ил)(фенил)метанон (**5**) (рис. 2) оценен для газовой фазы в 23,28 ккал/моль – на 6,5 ккал/моль ниже, чем для замыкания незамещенного 1,3,5-гексатриена в циклогексадиен. В растворе ДМСО этот барьер составил 24,43 ккал/моль.

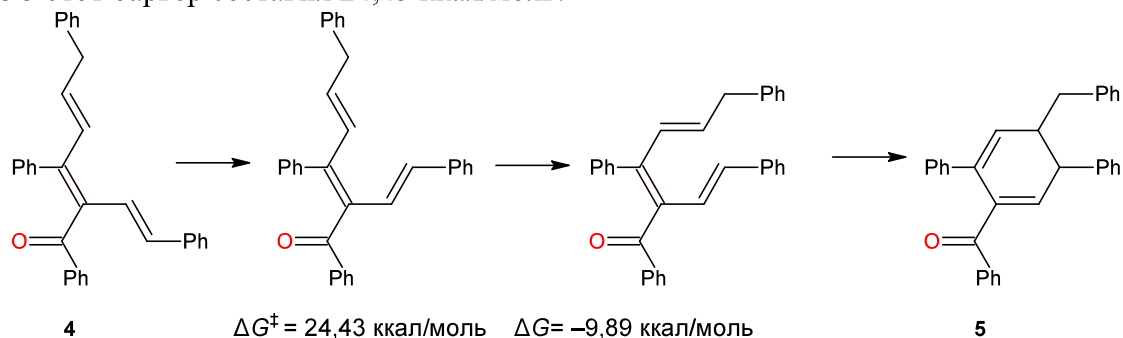


Рис. 2. Замыкание циклогексадиенового цикла

Образовавшийся 4',5'-дигидротерфенил **5** с легкостью отщепляет протон из положения 4' с образованием практически планарного цикла. Ароматизация циклогексадиенового кольца приводит к высокой стабильности образующегося аниона; понижение свободной энергии при переносе протона к гидроксид- и *трет*-бутоксид-иону достигает  $-23,41$  и  $-23,28$  ккал/моль, соответственно. Это обстоятельство сильно затрудняет предполагаемое [2] отщепление бензильного аниона по механизму *E1cb*. В то же время, такое отщепление оказывается осуществимым в рамках механизма, включающего, наряду с разрывом углерод-углеродной связи, протонирование формирующегося бензильного аниона формирующейся при депротонировании **5** молекулой воды. Свободная энергия активации этой заключительной стадии оценена в 20,44 ккал/моль

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России № 4.1671.2017/4.6 и поддержана грантом РФФИ № 18-03-00573 а

### Список литературы

- [1] B.A. Trofimov, E.Yu. Schmidt, N.V. Zorina, E.V. Ivanova, I.A. Ushakov // J. Org. Chem. 2012. V. 77. P. 6880–6886.
- [2] E.Yu. Schmidt, E.V. Ivanova, I.V. Tatarinova, I.A. Ushakov, N.V. Semenova, A.V. Vashchenko, B.A. Trofimov // Org. Lett. 2016. V. 18. P. 2158–2161.
- [3] N.M. Vitkovskaya, V.B. Kobychiev, A.S. Bobkov, V.B. Orel, E.Yu. Schmidt, B.A. Trofimov // J. Org. Chem. 2017. V. 82. P. 12467–12476.

## Механизмы реакций винилирования и этинилирования кетиминов и гидразонов фенилацетиленом в суперосновных средах: квантовохимическое исследование

Орел В.Б.<sup>1</sup>, Абсалимов Д.З.<sup>1</sup>, Витковская Н.М.<sup>1</sup>

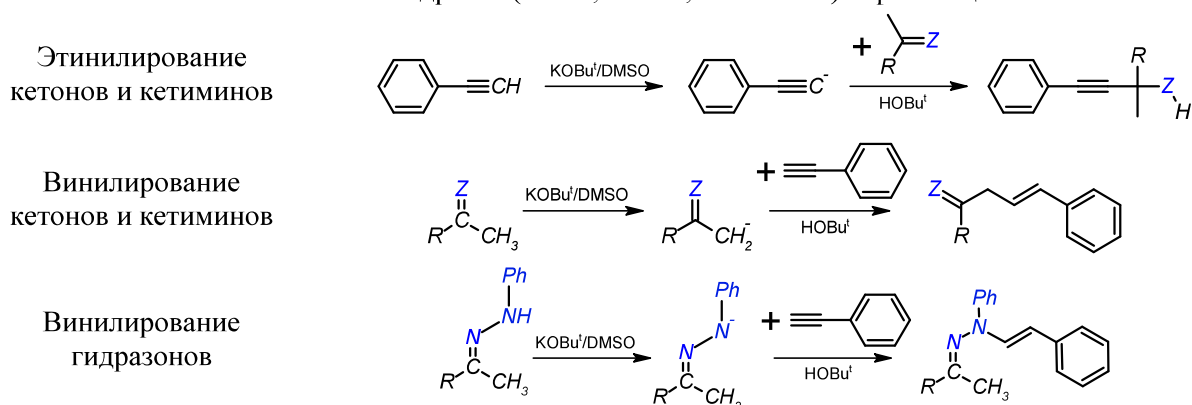
<sup>1</sup> Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия (orelv@isu.ru)

### Введение

Получение гетероатомных циклических органических соединений в данный момент времени является перспективным направлением органического синтеза биологически активных соединений, например, бициклооктанов, фуранов, пирролов, тиофенов и т.п. В суперосновных средах образование N- и O-содержащих гетероциклов «запускается» реакциями этинилирования и винилирования ацетиленами кетонов и кетиминов (схема 1) [1, 2]. Часто эти реакции конкурируют в условиях эксперимента [1, 3–5], поэтому для их разделения становится актуальным изучение кинетических (активационные барьеры) и термодинамических (тепловые эффекты) характеристик данных реакций. Методы квантовой химии являются одним из современных инструментов, позволяющих оценить эти характеристики. Механизмы реакций этинилирования и C-винилирования кетонов ацетиленами подробно изучены нами ранее [6]. В этой работе мы исследовали превращения ацетиленов с кетимином и гидразонами. Последние являются родственными кетиминам и рассматриваются как потенциально способные к образованию гетероциклов в суперосновных средах.

Схема 1

Возможные взаимодействия в суперосновной среде системы кетон/кетимин/гидразон (Z: =O, =N-Ph, =N-NH-Ph) – фенилацетилен



### Методика расчета

Квантово-химическое исследование реакций винилирования и этинилирования кетиминов и гидразонов проводилось методом B2PLYP/6-311+G\*\*//B3LYP/6-31+G\* с оптимизацией геометрии комплексов в газовой фазе. Поправка на растворитель учитывалась в IEFPCM (DMSO).

### Результаты и обсуждение

Первым элементарным актом реакции этинилирования является образование фенилэтинид-иона под действием *tert*-бутилат-иона. Перенос протона от молекулы фенилацетилена к *tert*-бутилат-иону осуществляется без активационного барьера с образованием **1** и понижением энтальпии системы на  $\Delta H = -7,6$  ккал/моль. Последующее присоединение фенил-этинид по иминному атому углерода (1E)-N,1-дифенилэтанимина осуществляется с активационным барьером  $\Delta G^\ddagger = 20,9$  ккал/моль ( $\Delta H^\ddagger = 19,4$  ккал/моль) и приводит к образованию (2,4-дифенилбут-3-ин-2-ил)(фенил)азанида **2**, который устойчивее реагентов **0** на  $\Delta H = -9,6$  ккал/моль. Протонированный продукт – N-(2,4-дифенилбут-3-ин-2-ил)анилин – оказывается термодинамически менее выгодным, энергия системы относительно азанида **2** повышается на  $\Delta H = +3,0$  ккал/моль. Этинилирование гидразона, приводящее к 1-(2,4-дифенилбут-3-ин-2-ил)-2-фенилгидразину **3** ( $\Delta H = -2,8$  ккал/моль), осуществляется с активационным барьером  $\Delta G^\ddagger = 25,6$  ккал/моль ( $\Delta H^\ddagger = 23,3$  ккал/моль).

Этинилование кетиминов и гидразонов связано с большими барьерами, чем этинилование кетонов. Тепловые эффекты реакции этинилования кетимина и кетонов близки, гидразон же этинилуется с меньшим понижением энтальпии системы.

Образование карбаниона кетимина **4** под действием *трет*-бутилат-иона осуществляется с барьером активации  $\Delta G^\ddagger = 10,2$  ккал/моль ( $\Delta H^\ddagger = 3,4$  ккал/моль) и понижением энтальпии системы на  $\Delta H = -4,6$  ккал/моль, но с повышением свободной энергии  $\Delta G = +2,0$  ккал/моль. *С*-винилирование карбаниона кетимина фенилацетиленом приводит к образованию  $\beta,\gamma$ -ненасыщенного кетимина ( $\Delta H = -29,4$  ккал/моль) с барьером активации в  $\Delta G^\ddagger = 17,7$  ккал/моль ( $\Delta H^\ddagger = 17,0$  ккал/моль). В свою очередь,  $\beta,\gamma$ -ненасыщенный кетимин подвергается повторному депротонированию *трет*-бутилат-ионом с понижением энтальпии системы на  $\Delta H = -43,3$  ккал/моль относительно исходного **0**.

Депротонирование *NH*-группы гидразона под действием *трет*-бутилат-иона осуществляется без активационного барьера и приводит к понижению энтальпии системы **6** на  $\Delta H = -18,8$  ккал/моль. *N*-винилирование осуществляется с барьером активации  $\Delta G^\ddagger = 26,2$  ккал/моль ( $\Delta H^\ddagger = 24,3$  ккал/моль). Тепловой эффект образования (2*E*)-1-фенил-1-[(*E*)-2-фенилэтинил]-2-(1-фенилэтилиден)гидразина составляет  $\Delta H = -24,2$  ккал/моль.

Барьеры активации конкурирующих реакций винилирования и этинилования близки как для кетимина, так и для гидразона, в отличие от кетонов, в которых барьеры этих реакций различаются на  $\sim 10$  ккал/моль [6], что легко разделяет эти реакции. В случае кетимина будет преобладать реакция этинилования, поскольку в начальный момент времени будет образовываться более устойчивый фенилэтинид-ион. Это приводит к значительному увеличению суммарного барьера и числа элементарных стадий реакции *С*-винилирования кетимина. Продукты этинилования кетимина действительно наблюдаются с высокими выходами [2]. В случае гидразона ситуация обратная: полученные активационные барьеры этинилования и винилирования гидразона близки, но более выгодным оказывается депротонирование гидразона, поэтому наиболее предпочтительной будет реакция винилирования.

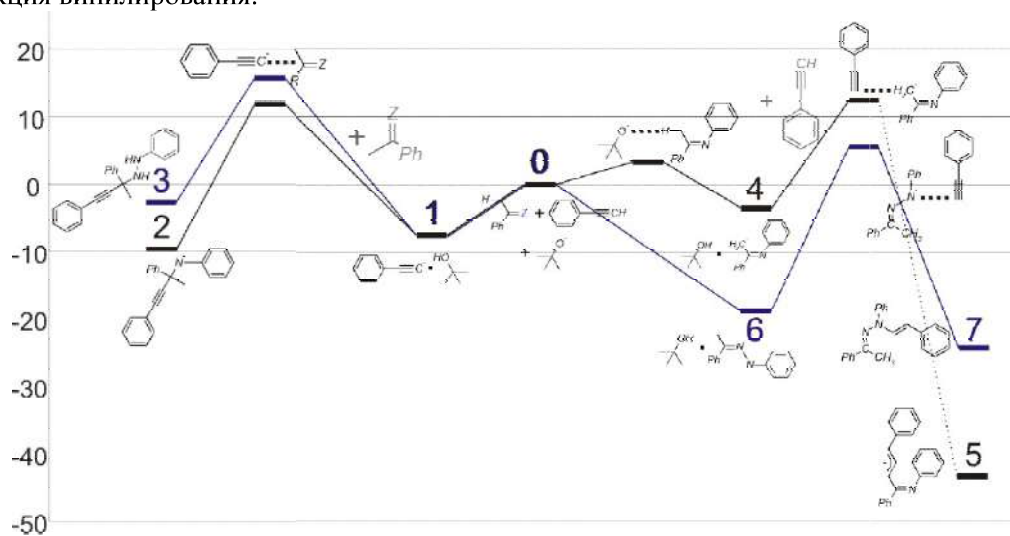


Рис. 1. Срез ППЭ этинилования и винилирования кетимина (чёрный) и гидразона (серый) фенилацетиленом.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России № 4.1671.2017/4.6 и поддержана грантом РФФИ № 18-03-00573 а

### Список литературы

1. Trofimov BA, Schmidt EY. *Acc Chem Res.* 2018; 51: 1117–1130.
2. Bidusenko IA, Schmidt EY, Ushakov IA, Trofimov BA. *European J Org Chem.* 2018; 2018: 4845–4849.
3. Schmidt EY, Zorina N V., Skitaltseva E V., Ushakov IA, Mikhaleva AI, Trofimov BA. *Tetrahedron Lett.* 2011; 52: 3772–3775.
4. Bidusenko IA, Schmidt EY, Trofimov BA. *Russ J Org Chem.* 2018; 54: 1422–1424.
5. Trofimov BA, Schmidt EY, Skitaltseva E V., Zorina N V., Protsuk NI, Ushakov IA, Mikhaleva AI, Dyachenko OA, Kazheva ON, Aleksandrov GG. *Tetrahedron Lett.* 2011; 52: 4285–4287.
6. Kobychen VB, Vitkovskaya NM, Orel VB, et al. *Russ Chem Bull.* 2015; 64: 518–524.

## Reduced model of Pd slabs grown over different oxides for methane oxidation: modeling O diffusion in Pd for PdO regeneration

Rybakov A.A.<sup>a</sup>, Bryukhanov I.A.<sup>b,c</sup>, Larin A.V.<sup>a</sup>, Todorova S.<sup>d</sup>, Zhidomirov G.M.<sup>a,c</sup>

<sup>a</sup>*Department of Chemistry, Moscow State University, Leninskie Gory, Moscow 119992, Russia*

<sup>b</sup>*Institute of Mechanics, Moscow State University, Leninskie Gory, Moscow 119192, Russia*

<sup>c</sup>*Mechanical Engineering Research Institute of the RAS, M. Kharitonyevskiy Pereulok, Moscow, 101990 Russia*

<sup>d</sup>*Institute of Catalysis, Bulgarian Academy of Sciences, Acad. G. Bonchev St., Bldg 11, 1113 Sofia, Bulgaria*

<sup>e</sup>*Boreskov Institute of Catalysis, SO RAN, Novosibirsk, 630090, Russia*

### Introduction

Pd supported catalysts are widely accepted as the most active ones for combustion of methane. Owing to the easy Pd oxidation and inertness of Pd(O<sup>\*</sup>), the PdO phase is the most active oxidant that should be regenerated in the redox process. The processes of PdO formation from oxidized Pd(O<sup>\*</sup>) are poorly understood. In this work, we consider the oxygen diffusion process from the surface to the deeper Pd layers of a Pd(100)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(100) slab model. First, we propose a method to reduce the size of the slab model taking into account the charge distribution (Fig. 1) and the geometry of the Pd layers as in ref. [1]. Using a small Pd slab, a series of oxidized Pd surfaces covered by both atomic O and peroxy-species is obtained. Respective coverages span an O concentration interval around the c(2×2) Pd(O<sup>\*</sup>) oxidized model studied herein.

### Computational details

The climbing image nudged elastic band (ciNEB) method was used for oxygen diffusion modeling at the DFT level considering dispersive corrections. The energy cut-off was set to 500 eV. Spin polarized solution was considered, when O<sub>2</sub> was involved. The Brillouin zone *k*-sampling was restricted to the  $\Gamma$ -point for the geometry optimization and transition state (TS) search *via* ciNEB calculations, and was made (442) for the PDOS calculation. The atomic charge density distribution was analyzed using Bader analysis.

### Results and discussion

The full Pd(100) model was arranged as a slab containing 4-6 metal Pd layers over  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(100) support. It was demonstrated that average atomic charge in the metallic slabs quickly converges to nearly zero values with the exception of the 1<sup>st</sup> atomic layer (Fig.1a) contacting with the oxide surface or chemisorbed O atoms [1]. Pd charges in the internal metallic layers are very small and weakly respond relative to the reaction with the oxide surface but the geometry of the Pd slab "transfers" the influence of the oxide to the external layer. Thus, the nearly neutral 5-layer (5L) Pd slab models without the contact layer (shown by dashed line in Fig. 1b) were used for the modeling of O<sub>2</sub> dissociation as well as less costly model for O diffusion throughout the Pd(100)O<sup>\*</sup> slab which reflects the structural perturbation produced by the surface oxide. The lowest Pd layer of the 5L slab was frozen. The diffusion barriers were compared with those in the full model (Fig. 2) and then were calculated at different stages of O diffusion. A reasonable agreement was achieved with experimental O diffusion barriers of 0.621 eV [2], 1.45 eV from denser Pd(111) surface [2].



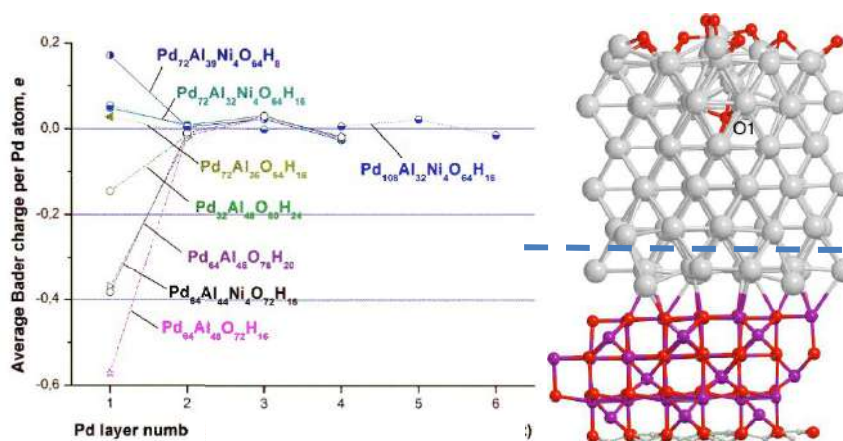


Fig. 1 The average Pd Bader charge per layer (a) in 2-6-layer Pd slabs over various  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slabs. Dashed horizontal line (b) shows the separation of the 6-layer oxidized Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slabs with 11 O atoms at the top to cut the small 5-layer cluster used for the O diffusion calculations. Atomic colors are in gray (small spheres), red, gray (large spheres), and magenta for H, O, Pd, and Al, respectively.

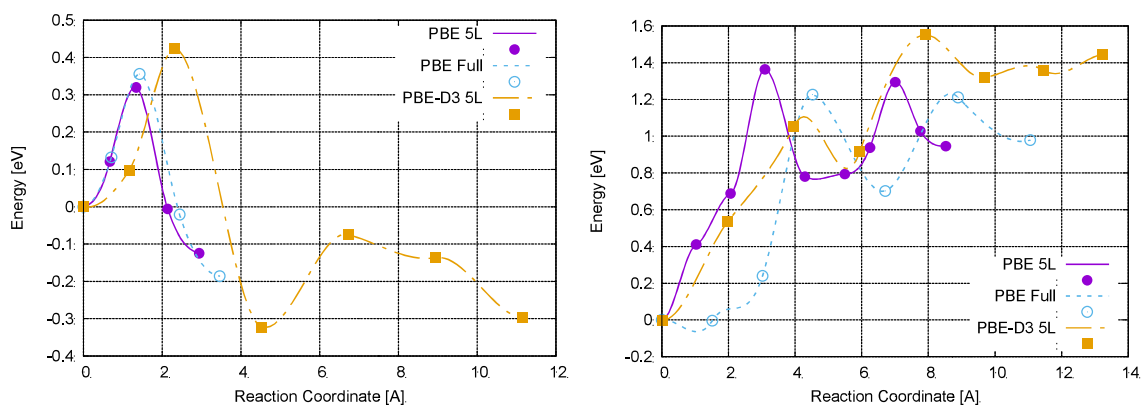


Fig. 2 Energy (eV) profiles of 1→2 and 2→3 jump for O1 atom at PBE (circles) and PBE-D3 (squares) levels with small 5L (filled symbols) and full (open symbols) model.

### Acknowledgement

The authors thank the Bulgarian Science Fund for financial support through contracts DNTS/ Russia /01/1 and Russian Foundation of Basic Researches within the grant 17-53-18026-Bolg\_a. The research is carried out using the equipment of the shared research facilities of HPC computing resources at Lomonosov Moscow State University [3].

### Literature

- [1] A.A. Rybakov, I.A. Bryukhanov, A. V. Larin, S. Todorova, G.M. Zhidomirov, *Struct. Chem.* 30 (2019) 489–500.
- [2] G. Ketteler, D.F. Ogletree, H. Bluhm, H. Liu, E.L.D. Hebenstreit, M. Salmeron, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 18269–18273.
- [3] V. Sadovnichy, A. Tikhonravov, V. Voevodin, V. Opanasenko, «Lomonosov»: Supercomputing at Moscow State University, в: J.S. Vetter (Ред.), *Contemp. High Perform. Comput. From Petascale Toward Exascale*, CRC Press, Boca Raton, USA, 2013: cc. 283–307.

## Сложный характер внутреннего вращения в некоторых ароматических и гетероциклических молекулах

**Батаев В.А., Пупышев В.И., Годунов И.А.**

<sup>1</sup> *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*  
([lant@phys.chem.msu.ru](mailto:lant@phys.chem.msu.ru))

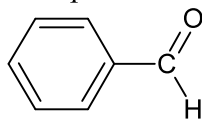
В докладе на примере различных молекул ароматических и гетероциклических соединений обсуждаются методы анализа сильно связанных ядерных движений и качественные принципы поиска молекулярных систем со сложными формами низкочастотных колебаний.

Основными причинами сложного характера молекулярных колебаний являются сложная форма поверхности потенциальной энергии (ППЭ) и существенные особенности в изменении элементов матрицы кинетической энергии ядерных движений.

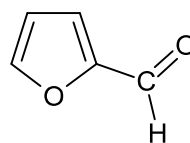
В докладе рассмотрена серия молекул, в которых вращение функциональной группы может быть сильно связано с другими неплоскими колебаниями не из-за особенностей формы ППЭ, а по причине относительно большой величины недиагональных элементов кинематической матрицы и амплитуды их изменения в разных точках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

Наибольшее внимание уделено молекулам, содержащим большие плоские фрагменты: бензольные и ароматические гетероциклические (фурановые и др.) кольца. Показано, что моделирование внутреннего вращения в молекулах бензальдегида и фурфурола (для которых имеются надежные экспериментальные данные) методами квантовой химии даже в основном электронном состоянии является сложной задачей, требующей выхода за рамки одномерного (1D) приближения. Для этих молекул значительно различаются экспериментальные и расчетные величины потенциальных барьеров внутреннего вращения. Анализ изменений элементов кинематической матрицы молекул бензальдегида и фурфурола в изучаемых областях геометрических параметров показывает, что основной причиной этого является кинематическая связь вращения формильной группы с её неплоским деформационным (веерным) колебанием. Матричные элементы кинематической матрицы, особенно недиагональные, сильно изменяются при движении изображающей точки по ППЭ молекул бензальдегида и фурфурола в основном электронном состоянии вдоль координаты, описывающей внутреннее вращение. Это объясняет серьёзные осложнения при интерпретации спектра молекулы с использованием традиционных одномерных моделей торсионного движения (и, в частности, неприменимость подхода Питцера, используемого обычно при оценке барьера из экспериментальных торсионных колебательных уровней) [1-2].

Для более полного и корректного описания внутреннего вращения вариационным методом были решены двумерные (2D) колебательные задачи, учитывающие оба связанных движения. Проведенные расчеты с использованием 2D сечений ППЭ (полученных методами MP2/6-311G\*\* и др.) показывают очень хорошее согласие с экспериментальными данными для обеих молекул. В случае бензальдегида такое согласие достигается при условии переотнесения торсионных переходов в экспериментальном колебательном спектре [1].



Бензальдегид



Фурфурол

Рис. 1. Молекулы бензальдегида и фурфурола.

Более сложная картина наблюдается для молекул бензальдегида и фурфурола в возбужденных электронных состояниях. В зависимости от характера электронного возбуждения ( $n \rightarrow \pi^*$  или  $\pi \rightarrow \pi^*$ ) может наблюдаться не только кинематическая ангармоничность, но и ангармоничность, связанная со сложной формой ППЭ, что приводит к необходимости решения трёхмерной колебательной задачи. Молекулы бензальдегида и фурфурола плоские  $^{1,3}n\pi^*$  возбуждённых электронных состояниях. Однако поворот формильного СНО заместителя от  $0^\circ$  до  $180^\circ$ , отвечающий переходу между двумя плоскими (вырожденными в случае бензальдегида) конформерами, сопровождается существенным пирамидальным искажением этого фрагмента вдоль пути внутреннего вращения. Построенные одномерные пути минимальной энергии как функция угла внутреннего вращения могут иметь точки разрыва и области неоднозначности. Эти результаты свидетельствуют о сильной взаимосвязи движений большой амплитуды: внутреннего вращения и неплоского искажения (инверсии) карбонильного фрагмента.

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

#### Список литературы

- [1] I.A. Godunov, V.A. Bataev, A.V. Abramnikov, V.I. Pupyshev // J. Phys. Chem. A. 2014. V. 118. P. 10159–10165.  
[2] V.A. Bataev, A.V. V.I. Pupyshev, I.A. Godunov // Spectrochim. Acta A. 2016. V. 161. P. 155–161.

#### Квантово-химическое моделирование реакций согласованного распада циклов.

**Емельянова Н.С.<sup>1,2</sup>, Покидова Т.С.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики Российской академии наук, Российская Федерация, 142432 Черноголовка Московской обл., просп. Акад. Семенова, 1

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1

#### Введение

Молекулярные реакции, являясь простейшими кинетическими процессами, очень важны. т. к. описывают фундаментальные свойства молекул. К таким реакциям, например, относятся реакции распада шестичленных циклов (ретро реакции Дильса – Альдера), протекающие в газовой фазе.

#### Методика эксперимента

Квантово-химические расчеты, которые проводились по программе Gaussian 09 версия D с помощью гибридного функционала B3LYP и базисного набора 6-311++G\*\*. Данный метод хорошо зарекомендовал себя для расчета подобных реакций. Расчет частот в оптимизированных геометриях исходных и конечных продуктов показал отсутствие мнимых частот, поэтому все оптимизированные геометрии соответствуют минимумам энергии. Для всех полученных переходных состояний был проведен расчет частот, который показал наличие мнимой частоты. Для установления истинности

переходных состояний были проведены IRC расчеты, которые использовались и для анализа профилей поверхности потенциальной энергии вблизи переходного состояния.

Для анализа волновой функции методами теории AIM использовался программный пакет AIMAll. Расчеты волновых функций и топологических характеристик распределения электронной плотности выполнены в тех же приближениях, что и оптимизация переходных состояний, B3LYP/6-311++G\*\*

### Результаты и обсуждение

Квантово-химическое моделирование, наряду с методом пересекающихся парабол (МПП), служит важным инструментом для изучения реакций согласованного распада шестичленных циклов. Нами были проанализировано 8 реакций данного типа с целью установления факторов, влияющих на их протекание, а именно наличие гетероатома в цикле и заместителей при разрывающейся связи. Проведены оптимизации геометрий переходных состояний (ПС) (рис.1).

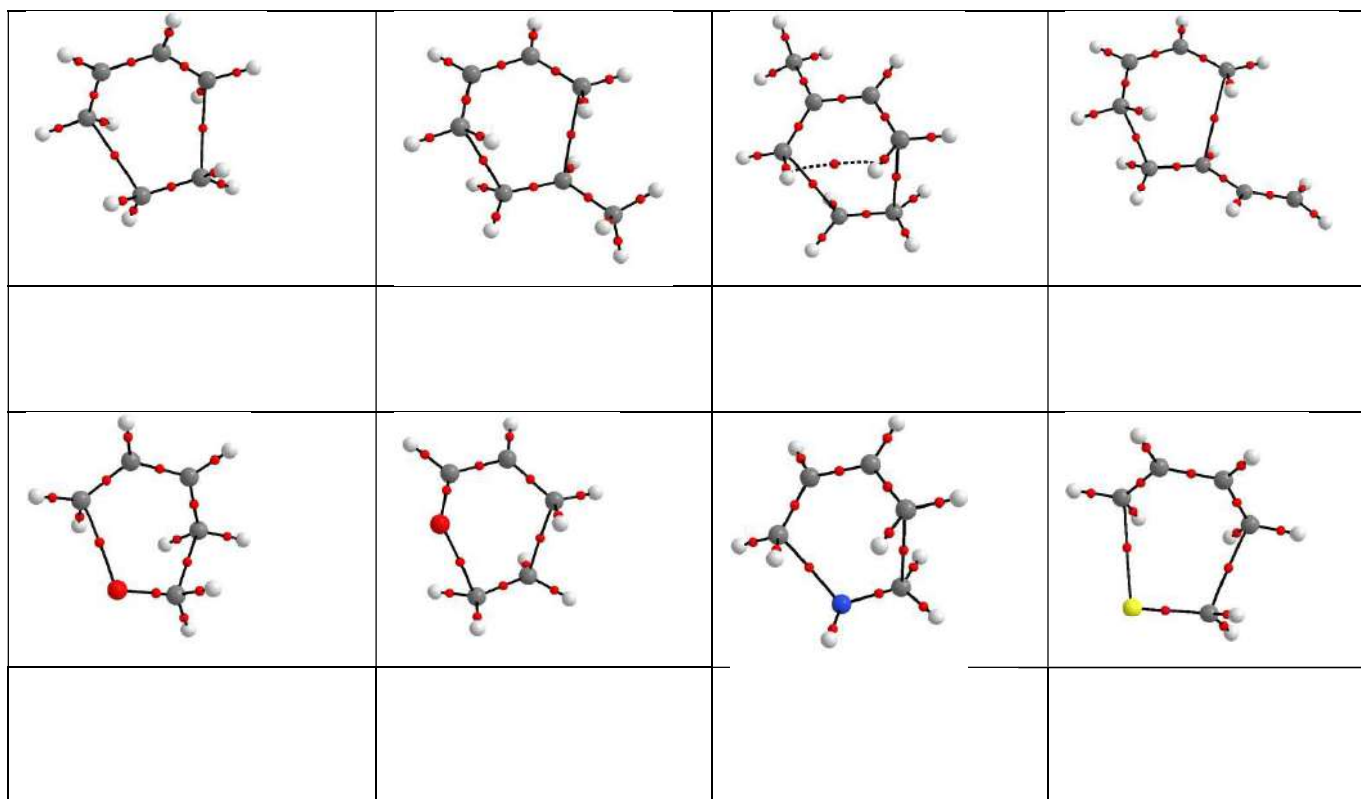


Рис.1 Молекулярные графы оптимизированных геометрий ПС, полученные из расчетов в рамках теории AIM

Вычислены энергетические параметры рассматриваемых реакций. С помощью QTAIM и NBO было показано, что все переходные состояния представляют собой шестичленные циклы. Обе разрывающиеся связи в них являются слабыми ковалентными, из чего был сделан вывод, что реакция протекает по concerted, а не по ступенчатому механизму. В то же время, разрывающиеся связи в ПС эквивалентны только для симметричных циклов. Наличие гетероатома (N, O или S) и заместителей оказывает существенное влияние как на геометрию ПС, так и на энергетику реакции, однако механизм остается concerted. Все переходные состояния являются поздними, то есть их геометрия ближе к конечным продуктам.

Для всех реакций DFT расчет энергии активации достаточно хорошо согласуются с расчетом МПП.

## Solving the enigma of weak fluorine contacts in solid state: a periodic DFT study of fluorinated organic crystals

Levina E.O.<sup>1</sup>, Chernyshov I.Y.<sup>2</sup>, Voronin A.P.<sup>3</sup>, Alekseiko A.N.<sup>4</sup>, Stash A.I.<sup>5</sup>, Vener M.V.<sup>6</sup>

<sup>1</sup> *Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, Russia (113033@mail.ru)*

<sup>2</sup> *N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS, Moscow, Russia*

<sup>3</sup> *G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS, Ivanovo, Russia (Flox-av@yandex.ru)*

<sup>4</sup> *Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia (alexeiko.ln@mail.ru)*

<sup>5</sup> *Karpov Institute of Physical Chemistry, Moscow, Russia (astas@yandex.ru)*

<sup>6</sup> *Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia (mikhail.vener@gmail.com)*

The nature of intermolecular C–H···F–C interactions and their completion with C–F···F–C and C–H···O interactions in organic crystals have been the subject of extensive studies with sometimes contradictory results. This work presents the first systematic theoretical study of the interplay between these weak interactions in solid state, since the X23, G60, K7 and Z20 benchmark sets [1] do not contain organic fluorine.

### Introduction

The F···F interactions are often considered together with other C–Hal···Hal–C interactions, where Hal = Cl, Br and I. However, due to its low polarizability and tightly contracted lone pairs fluorine tends to fall out of the dependences typical of halogen bonds. This leads to a number of specific properties of the C–F···F–C interactions in comparison with C–Hal···Hal–C. (i) The anisotropic electronic distribution is negligible on fluorine in comparison with other halogens, as a result, the directionality of the C–F···F–C interactions is insignificant compared to the Hal···Hal contacts. (ii) The energy of the C–F···F–C interactions is less than that of the C–Hal···Hal–C interactions in molecular crystals. This follows from the experimental values of the sublimation enthalpy  $\Delta H_{\text{sub}}$ , which equals to  $\sim 16$ ,  $\sim 39$  and  $\sim 52$  kJ/mol for crystalline CF<sub>4</sub>, CCl<sub>4</sub> and CBr<sub>4</sub>, respectively [2]. (iii) Halogen bonds with Cl, Br and I are widely used as building blocks in crystal engineering, while the C–F···F–C interactions do not play any structure-directing role. (iv) Fluorine tends to form C–H···F–C interactions rather than C–F···F–C contacts, whereas heavier halogens seem to prefer the formation of Hal···Hal interactions [3].

Intermolecular C–H···F–C interactions usually occur in the crystal structures of organofluorine compounds. In contrast to C–F···F–C, these interactions play an important role in directing supramolecular assembly in chemical and biological systems [3]. As far as we know, there has been no detailed comparison of the intermolecular C–F···F–C and C–H···F–C interactions in crystals of organofluorine compounds. In the present work, an in-depth study of the intermolecular C–F···F–C and C–H···F–C interactions in crystals of organofluorine compounds has been carried out by periodic DFT calculations coupled with the experimental data on the structure and sublimation thermodynamics of the studied crystals. To minimize the other intermolecular interactions, several sets of organic crystals were considered: 1) perfluorinated compounds; 2) molecular crystals with dominant C–F···F–C/C–H···F–C contacts; 3) crystals with C–F···F–C, C–H···F–C and C–H···O interactions. To avoid the controversial conclusions of the previous X-ray and theoretical studies of the C–F···F–C/C–H···F–C interactions the following steps were taken. First, the optimal level of periodic DFT computations was established and the relaxed molecular structures obtained by this level of approximation were used in subsequent calculations. Second, different theoretical approaches for evaluation of the  $\Delta H_{\text{sub}}$  value of perfluorinated crystals were considered. Third, a Bader analysis of crystalline electron density function was performed. Finally, superpositions of the gradient fields of electrostatic potential and of electron density and deformation density maps in the area of the studied intermolecular interactions were plotted to clarify the difference in the nature of C–F···F–C/C–H···F–C contacts. The competition between C–H···O and C–H···F–C has been the subject of heated discussions [3]. To clarify this problem, we combined the Cambridge Structural Database screening with the results of periodic DFT computations.

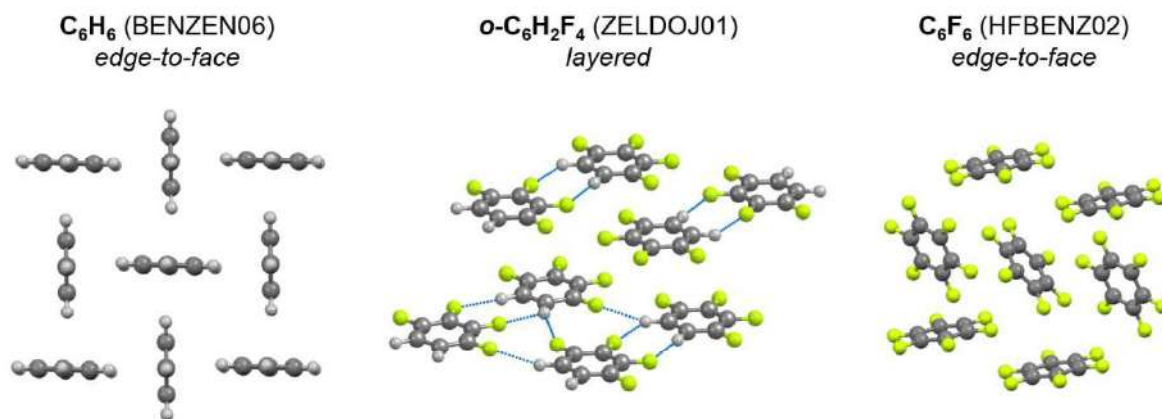


Fig. 1. Transformation of packing type in the row benzene – partially fluorinated benzenes – hexafluorobenzene. Refcodes of the crystals are given in parentheses. The C–H···F–C interactions are denoted by dotted lines.

### Computational

In the CRYSTAL17 [4] calculations, the B3LYP and PBE functionals were employed with all-electron Gaussian-type localized orbital basis sets 6-31G\*\*, pob-TZVP, and 6-31(F+)G\*\*. In the latter diffuse functions with exponent factor equal to 0.1076 were added to the fluorine atoms. The sublimation enthalpy of the considered crystals was evaluated by different approaches [5].

### Results and Discussion

The PBE-D3 level with the 6-31G\*\* basis set in which diffuse functions are added to the fluorine atoms provides an adequate description of the metric and electron-density parameters of C–F···F–C interactions in crystals of perfluorinated compounds, while the AA-CLP [6] approach gives the best values of the sublimation enthalpy of these crystals. The average energy of intermolecular C–F···F–C interactions in crystals of neutral organic molecules is < 4 kJ/mol, which is less than the energy of the C–H···F–C interactions varying from 5 to 7 kJ/mol. The presence of C–F···F–C interactions in crystals should be verified by Bader analysis of crystalline electron density. This approach gives reliable results for the F···F distances less than ~ 2.94 Å. The nature of the considered intermolecular interactions was established through the superposition of the gradient fields of electrostatic potential and electron density. In contrast to weak C–F···F–C interactions, intermolecular C–H···F–C interactions are driven by the electrostatic factor. The change in the crystalline packing of aromatic compounds during their partial fluorination (Fig. 1) points to the structure-directing role of C–H···F–C interactions due to the dominant electrostatic contribution to these contacts. The analysis of the Cambridge Structural Database shows the directed nature of the C–H···F–C interactions with H···F distances less than 2.35 Å.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (Grants 18-03-01107 and 18-33-00485).

### References

- [1] S. P. Thomas, P. R. Spackman, D. Jayatilaka and M. A. Spackman // *J. Chem. Theory Comput.* 2018. V. 14. 1614 - 1623.
- [2] J. S. Chickos and W. E. Acree // *J. Phys. Chem. Ref. Data* 2002. V. 31. 537–698.
- [3] V. R. Thalladi, H.-C. Weiss, D. Bläser, R. Boese, A. Nangia and G. R. Desiraju // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. 8702-8710.
- [4] R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando et al. // *WIREs Comput. Mol. Sci.* 2018. V. 8. e1360.
- [5] M. V. Vener, E. O. Levina, O. A. Koloskov, A. A. Rykounov, A. P. Voronin and V. G. Tsirelson // *Crystal Growth and Design*, 2014. V. 14. 4997-5003.
- [6] A. Gavezzotti // *New J. Chem.* 2011. V. 35. 1360–1368.

## A novel $\alpha$ -aminohydroximate Sr(II)-Cu(II) 15-metallacrown-5: DFT investigation of electronic structure and stability in water solution

**Zhigulin G.Yu., Katkova M.A., Ketkov S.Yu.**

*G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry RAS, Nizhny Novgorod, Russia  
(gzhigulin@gmail.com)*

### Introduction

$\alpha$ -Aminohydroximate 15-metallacrowns-5 (15-MC-5) bearing copper and alkaline/rare earth cations possess many attractive properties due to their remarkable architecture and water solubility. A polynuclear glycinehydroximate Sr(II)-Cu(II)  $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_3(15\text{-MC}_{\text{Cu(II)Glyha-5}})]^{2+}$  complex is a first example of a strontium  $\alpha$ -aminohydroximate 15-metallacrown-5 which has been synthesized by a facile one-pot method (Fig. 1). Such stable water-soluble macrocyclic Sr(II) derivatives are of considerable interest in the light of their potential application in the nuclear medicine. In present work quantum chemical calculations have been employed for investigation of molecular and electronic structure of the glycinehydroximate Sr(II)-Cu(II) complex and its stability with respect to 15-MC-5 compounds bearing another alkaline/rare earth cations.

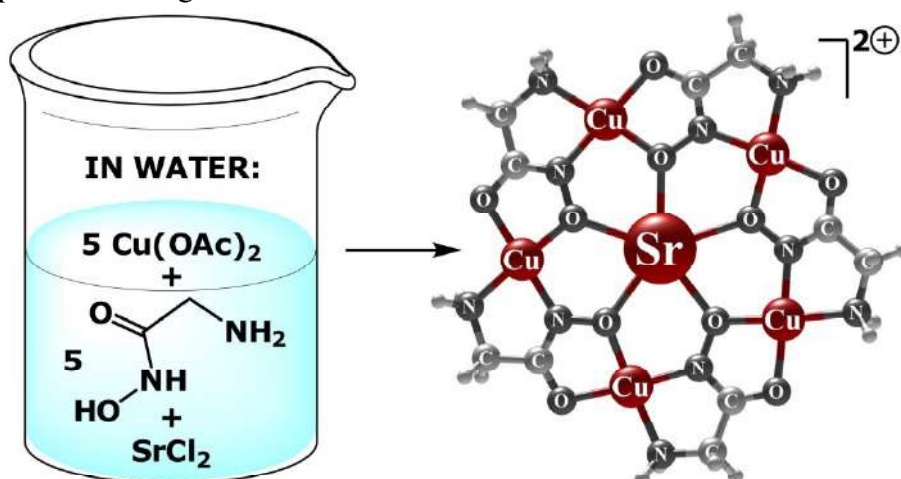


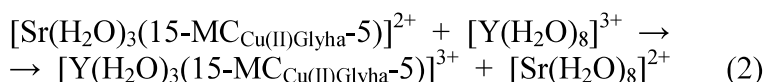
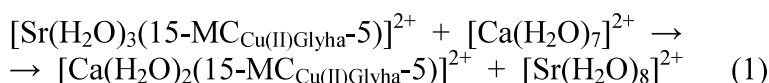
Fig. 1. Formation of the Sr(II)-Cu(II) 15-metallacrown-5 ( $\text{H}_2\text{O}$  molecules are omitted).

### Computational details

The geometry optimizations and calculations of reactions energetic effects have been done at the M06 level of the Density Functional Theory (DFT) with DGDZVP, Def2-TZVP, and x2c-TZVPall basis sets in combination with Polarizable Continuum Model (PCM). Topological peculiarities of the electron density distribution and energetic estimations of the donor-acceptor interactions have been analyzed by Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM), Deformation Electron Density (DED), Molecular Electrostatic Potential (MEP), Natural Bond Orbital (NBO), and Electron Localization Function (ELF) approaches.

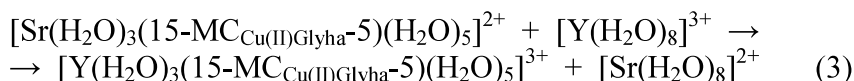
### Results and discussion

For estimation of the  $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_3(15\text{-MC}_{\text{Cu(II)Glyha-5}})]^{2+}$  stability with respect to calcium and yttrium 15-metallacrowns-5 the reactions (1) and (2) describing exchange interaction with the hydrated cations have been modeled at the M06/Def2-TZVP (PCM) level.



Calculated  $\Delta E$  value is  $-2.2$  kcal/mol for reaction (1) and  $-15.7$  kcal/mol for (2). Thus, stability of glycinehydroximate 15-metallacrowns-5 in water solution increases according to the row Sr(II) < Ca(II) << Y(III). This result correlates well with the energy estimations of the donor-acceptor interactions between the central cation and five oxime oxygen atoms of the macrocycle obtained by the NBO method at the M06/x2c-TZVPall (PCM) level. For strontium, calcium, and yttrium 15-metallacrowns-5 they are 305.2, 333.7, and 620.8 kcal/mol respectively.

A comparison of isoelectronic strontium and yttrium 15-metallacrowns-5 seems to be of key importance. In  $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_3(15\text{-MC}_{\text{Cu(II)Glyha-5}})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  and  $[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_3(15\text{-MC}_{\text{Cu(II)Glyha-5}})(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$  complexes each Cu(II) cation is bound with one additional  $\text{H}_2\text{O}$  molecule. The M06/DGDZVP (PCM) calculations predict  $\Delta E = -17.9$ ,  $\Delta H = -18.4$ , and  $\Delta G = -26.3$  kcal/mol values for reaction (3) revealing a considerable influence of the entropy factor.



The QTAIM approach predict ionic nature of Sr-O(oxime) contacts ( $|V(\mathbf{r}_c)|/G(\mathbf{r}_c) = 0.863\text{--}0.889$ ) while Y-O(oxime) bonds are close to intermediate interactions ( $|V(\mathbf{r}_c)|/G(\mathbf{r}_c) = 0.944\text{--}0.959$ ). Analysis of the QTAIM atomic charges and MEP surfaces indicates higher polarization of macrocyclic scaffold by the central cation in the case of yttrium complex. The DED topology illustrates the more diffuse character of the oxime oxygens lone pairs around the Y(III) cation (Fig. 2). This correlates with the ELF topology which predicts a decrease of the lone pairs localization areas (at 0.90) on going from Sr(II) to Y(III) derivative.

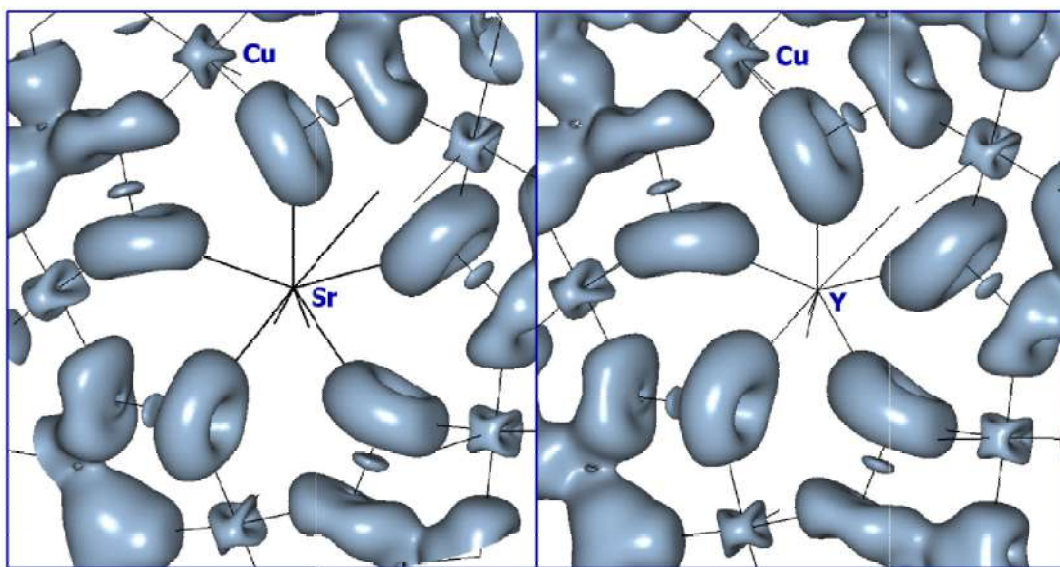


Fig. 2. Deformation Electron Density isosurfaces at 0.01 a.u. for  $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_3(15\text{-MC}_{\text{Cu(II)Glyha-5}})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  and  $[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_3(15\text{-MC}_{\text{Cu(II)Glyha-5}})(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$  complexes. Contribution of  $\text{H}_2\text{O}$  molecules is excluded; isosurfaces are built on the same scale.

Summary, our DFT calculations interpret higher stability of the rare earth  $\alpha$ -aminohydroximate 15-metallacrowns-5 with respect to a novel strontium complex by reason of the donor-acceptor and Coulomb interactions increase which QTAIM, DED, MEP, NBO, and ELF data unanimously demonstrate. Estimations of the energetic effects for the exchange reactions agree well with experimental data.

The electron density investigations by the QTAIM and DED topology analyses were supported by the Russian Science Foundation (Project № 18-13-00356). The calculations of reactions energetic effects, MEP, NBO investigations, and ELF topology analysis were supported by the Russian Foundation for Basic Research (Project № 18-33-01252).



## Crystal and Band Structure of New Radical Cation Salt Combining Conductivity and Magnetism (BEDT-TTF)<sub>2</sub>Co<sup>II</sup>(NCS)<sub>4</sub>[K<sup>+</sup>(18-crown-6)]

**Bardin A.A., Prokhorova T.G., Buravov L.I., Shilov G.V., Yagubskii E.B.**

*Institute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, Russia ([dr.abardin@gmail.com](mailto:dr.abardin@gmail.com))*

New radical cation salt of the composition (BEDT-TTF)<sub>2</sub>Co(NCS)<sub>4</sub>[K<sup>+</sup>(18-crown-6)], where BEDT-TTF is Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene and 18-crown-6 is 1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadecane, has been prepared by the electro-oxidation of BEDT-TTF in the presence of electrolyte [K<sup>+</sup>(18-crown-6)]<sub>2</sub>Co(NCS)<sub>4</sub>. Conductivity has been measured by a 4-terminal arrangement of platinum wires glued by carbon paste to the conductive plane of the single crystal. Semiconductive behavior with the substantial dielectric gap of 0.57 eV has been detected. Band structure based on the data of single crystal X-ray analysis has been calculated semiempirically and gives tentative gap evaluation of 0.75 eV.

### Introduction

Investigation of single molecular magnets (SMMs) is a very hot topic in contemporary science. That is explained by an extreme density of data potentially attained in the electromechanical data storage devices where SMMs are employed for construction of magnetic carrier layers. Moreover, combining advances of SMMs with electrical conductivity provides a pavement for future devices where spins are controlled by electric current or current is measured to detect of spin state change. Recently, simple compounds of composition [K<sup>+</sup>(18-crown-6)]<sub>2</sub>Co<sup>II</sup>(NCS)<sub>4</sub> and [Ba<sup>2+</sup>(18-crown-6)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]Co<sup>II</sup>(NCS)<sub>4</sub> were proved to demonstrate slow relaxation of magnetic moment that is a key property for realization of SMM state [1]. We used an organic single-electron donor BEDT-TTF (Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene) that is known to give conductive crystals with various anions where BEDT-TTF acts as a radical cation with formally fractional charge (most frequently +0.5). Resulted conductive radical cation salt (BEDT-TTF)<sub>2</sub>Co<sup>II</sup>(NCS)<sub>4</sub>[K<sup>+</sup>(18-crown-6)] (**1**) possessing magnetic Co<sup>II</sup> centers is presented in current report. Magnetic measurements are underway.

### Experimental

Electrocrystallization of the charge transfer salt (**1**) was performed in H-shaped cells at constant current of 0.4 μA. 100 mg of preformed electrolyte [K<sup>+</sup>(18-crown-6)]<sub>2</sub>Co<sup>II</sup>(NCS)<sub>4</sub> obtained by published procedure [1] and 20 mg of BEDT-TTF were dissolved in 30 ml of 1,2-dichloroethane containing 3 ml of 96% ethanol. Crystals were harvested from anode, rinsed by mother-solution and initial solvent mixture and used for conductivity and X-ray measurements.

Four platinum wires were attached by carbon paint to the conductive surface of single crystal. Constant current was applied to the outer wires and voltage drop was detected on the inner wires. Conductivity was measured from room down to liquid nitrogen temperature.

X-ray data for a single crystal of **1** were collected on a diffractometer XCalibur with an Atlas S2 CCD detector at 100.0(1) K using graphite-monochromated Mo K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073$  Å). The structure was solved by direct methods and refined against all F<sup>2</sup> data (SHELXL) [2]. All nonhydrogen atoms were refined with anisotropic thermal parameters, positions of hydrogen atoms were obtained from difference Fourier syntheses and refined with riding model constraints.

The extended Huckel tight binding (EHTB) method with the effective one-electron potential was applied for band structure calculations using a freeware program package, CAESAR [3]. Computing the off-diagonal matrix elements,  $H_{ij} = \langle \chi_i | H_{\text{eff}} | \chi_j \rangle$ , was performed by the modified Wolfsberg–Helmholz weighted scheme [4]. Double- $\zeta$  Slater orbitals for C and S, and single- $\zeta$  Slater orbitals for H were employed to treat the valence electrons explicitly. The exponents ( $\zeta_i$  and  $\zeta_{i'}$ ), contraction coefficients ( $c_i$  and  $c_{i'}$ ) and atomic ionization potentials  $H_{ii}$  were taken from previous work [5].

## Results and discussion

Crystal packing of salt (**1**) is presented by conductive layers of BEDT-TTF arranged by so-called kappa-type where face-to-face BEDT-TTF dimers are stacked in checkerboard manner (Fig. 1). Unusual peculiarity of this structure is that not only  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{NCS})_4^{2-}$  is presented as counter ion to  $(\text{BEDT-TTF})_2^+$  dimers, but potassium cation together with bulky crown ether is also found in the structure, thus giving single charged anion assembly  $[\text{K}^+(18\text{-crown-6})]\text{Co}^{\text{II}}(\text{NCS})_4^-$ . That provides very thick anionic non-conductive layer separating conductive layer. Anionic layers cast strong Coulomb forces onto conductive BEDT-TTF layers providing full electron localization. Analysis of BEDT-TTF bond lengths gives full positive charge for dimers composed from flat BEDT-TTF molecules, whereas bent BEDT-TTF molecules form neutral dimers (Fig. 1, right, green and blue dimers correspondingly). Quantum chemical calculations together with conductivity measurements support this. There is no Fermi surface usually observed for formally +0.5 charged BEDT-TTF salts but full dielectric gap that is normally observed in single charged BEDT-TTF salts (Fig. 2). Slight overestimation of calculated dielectric gap (0.75 eV calculated vs. 0.57 eV measured) is normal as calculations do not count real structure with crystal imperfections and gap doping.

The work is supported by the Russian Foundation for the Basic Research (RFBR grant # 18-03-01076) and conducted in accordance with the state task, state registration No. 01201361865, 0089-2019-001.

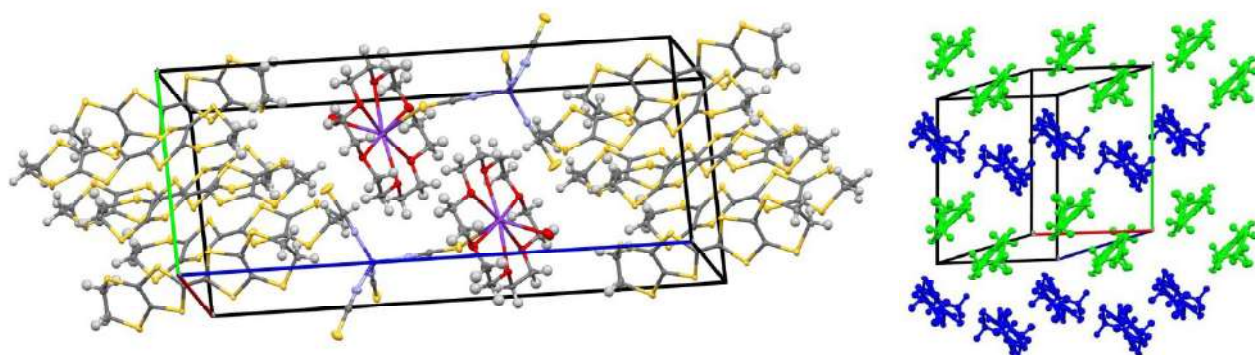


Fig. 1. Crystal packing of entire salt **1** (left) and conductive radical cation BEDT-TTF layers (right). Symmetrically unique BEDT-TTF molecules depicted by different colors.

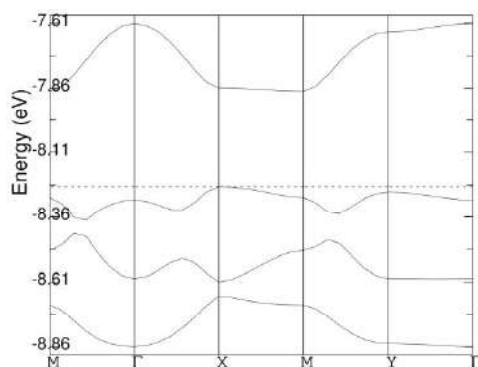


Fig. 2. Band structure of compound **1**. Fermi level is depicted by dash line. Dielectric gap value is 0.75 eV.

## Literature

- [1] Yuan-Yuan Zhu, Fang Liu, Jia-Jia Liu, Yin-Shan Meng, Shang-Da Jiang, Anne-Laure Barra, Wolfgang Wernsdorfer, Song Gao // *Inorg. Chem.* 2017. V. 56(2). P. 697-700.
- [2] G. M. Sheldrick, // *Acta Cryst.* 2015. V. C71. P. 3.
- [3] J. Ren, W. Liang, M.-H. Whangbo // *Crystal and Electronic Structure Analysis Using CAESAR*; PrimeColor Software Inc.: Cary, NC. 1998.
- [4] M.-H. Whangbo, R. J. Hoffmann // *J. Am. Chem. Soc.* 1978. V. 100. P. 6093-6098.
- [5] A. A. Bardin, A. I. Kotov, L. I. Buravov, S. S. Khasanov, R. P. Shibaeva // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014. V. 2014. P. 4017-4027.

## Квантовохимическое исследование внутримолекулярной циклизации [N-(бут-2-ин-1-ил)-пиррол-2-ил]метанола и его алленового изомера

**Бобков А.С., Витковская Н.М.**

*Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия (alex.bobkov@isu.ru)*

### Введение

Природные алкалоиды, содержащие пиррольный цикл, используются в качестве основы ряда лекарственных препаратов. Перспективным направлением синтеза таких соединений представляется подход, основанный на внутримолекулярной циклизации *N*-пропаргилпирролов, достаточно легко формируемых с участием суперосновных систем типа KOH/DMSO [1]. Известно, что в суперосновных средах с большой скоростью и с высокими выходами может проходить ацетилен-алленовая изомеризация [2], которая может привести к образованию *N*-алленилпирролов. Алленовая форма, в свою очередь, так же может вступать в реакцию внутримолекулярного нуклеофильного присоединения.

### Методика расчёта

Оптимизация геометрии и расчёт энергии электронной корреляции стационарных точек на поверхности потенциальной энергии проведены в методе полного базисного набора CBS-Q//B3 в рамках анионной модели с оптимизацией геометрии в газовой фазе. Дополнительно учтена энергия сольватации в DMSO в рамках континуальной модели IEF PCM. Все переходные состояния доказаны спуском по координате реакции IRC с использованием линейной квадратичной аппроксимации LQA. Для всех расчётов был использован программный пакет Gaussian-09.

### Результаты и обсуждение

Ранее нами уже была исследована внутримолекулярная циклизация *N*-пропаргилпиррол-2-илметанола и *N*-алленилпиррол-2-илметанола. Показано, что кинетически и термодинамически наиболее предпочтительным является нуклеофильное присоединение спиртовой группы по интернальному атому более выгодной алленовой структуры с образованием шестичленного оксазинового цикла, аннелированного к пирролу [3]. Однако открытым остался вопрос, как может повлиять на относительную устойчивость ацетиленовой и алленовой форм введение алкильного заместителя в терминальное положение ненасыщенного фрагмента? Кроме того, как это может повлиять на предпочтительность образования шестичленных оксазиновых или семичленных оксазепиновых циклов из той или иной формы?

В отличие от *N*-пропаргилпиррол-2-илметанола ( $\Delta H = -1,75$  ккал/моль), алленовая форма [N-(бут-2-ин-1-ил)-пиррол-2-ил]метанола оказывается менее устойчивой, чем ацетиленовая на  $\Delta H = 1,3$  ккал/моль.

Для [N-(бут-2-ин-1-ил)-пиррол-2-ил]метанола (**1**) и [N-(бута-1,2-диен-1-ил)-пиррол-2-ил]метанола (**2**) возможно внутримолекулярное *O*-винилирование с образованием шестичленных оксазиновых и семичленных оксазепиновых циклов, аннелированных к пирролу (рис. 1). Внутримолекулярная циклизация с участием бутинильного и бутадиенильного фрагментов проходит с большими активационными барьерами, чем в случае пропаргильного и алленильного заместителей [3] на 2,9-5,3 ккал/моль

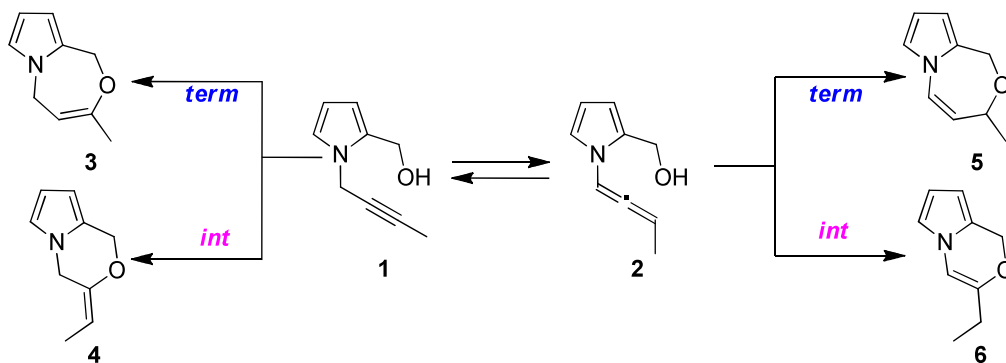


Рис. 1. Схема циклизации  $[N-(\text{бут-2-ин-1-ил})\text{-пиррол-2-ил}]\text{метанола}$  и  $[N-(\text{бута-1,2-диен-1-ил})\text{-пиррол-2-ил}]\text{метанола}$

Как и в случае с  $[N\text{-пропаргил-1}H\text{-пиррол-2-ил}]\text{метанолом}$ , образование семичленного оксазепинового цикла (**3**) из  $[N-(\text{бут-2-ин-1-ил})\text{-1}H\text{-пиррол-2-ил}]\text{метанола}$  кинетически ( $\Delta G^\ddagger = 20,1$  ккал/моль) и термодинамически ( $\Delta H = -12,2$  ккал/моль) более предпочтительно, чем замыкание в оксазиновое кольцо (**4**) ( $\Delta G^\ddagger = 24,2$  ккал/моль,  $\Delta H = -8,4$  ккал/моль). В отличие от  $[N\text{-алленил-1}H\text{-пиррол-2-ил}]\text{метанола}$ , который, согласно активационным барьерам и тепловым эффектам, замыкался преимущественно в оксазиновый цикл [3], для  $[N-(\text{бута-1,2-диен-1-ил})\text{-1}H\text{-пиррол-2-ил}]\text{метанола}$  активационные барьеры образования семи- (**5**) и шестичленных (**6**) циклов близки,  $\Delta G^\ddagger = 16,5$  ккал/моль и  $\Delta G^\ddagger = 16,4$  ккал/моль, соответственно. Образование шестичленного кольца термодинамически выгоднее, чем семичленного на 3,7 ккал/моль.

Таким образом, несмотря на меньшую термодинамическую стабильность алленовой формы, наиболее вероятна циклизация с участием  $[N-(\text{бута-1,2-диен-1-ил})\text{-1}H\text{-пиррол-2-ил}]\text{метанола}$  (**2**), при этом более предпочтительно образование аннелированного к пирролу шестичленного цикла за счет большей термодинамической стабильности формирующегося гетероцикла.

Установлено, что введение метильного заместителя в терминальное положение пропаргильной группы смещает равновесие в сторону формы с тройной связью. Кроме того, наличие метильной группы повышает активационные барьеры внутримолекулярной циклизации ацетиленовой и алленовой форм.

*Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России № 4.1671.2017/4.6 и поддержана грантом РФФИ № 18-03-00573 а*

### Список литературы

- [1] O.A. Tarasova, L. Brandsma, B.A. Trofimov // Synthesis. 1993. N. 6. P. 571–572.
- [2] B.A. Trofimov, N.K. Gusarova // Russ. Chem. Rev. 2007. V. 76. P. 507–527.
- [3] S. Bobkov, N. M. Vitkovskaya, V. B. Kobychiev, S.V. Kuznetsova, A. V. Ivanov // 16-th V.A. Fock Meeting on Theoretical, Quantum and Computational Chemistry – 2018: Book of abstracts of the 16-th V.A. Fock Meeting on Theoretical, Quantum and Computational Chemistry. 2018. P.43.

## Исследование анизотропии электронной структуры в органических проводниках $\theta$ - $D_4[MBr_4](\text{Solvent})$

**Жиляева Е.И.<sup>1</sup>, Дричко Н.В.<sup>2</sup>, Шилов Г.В.<sup>1</sup>, Флакина А.М.<sup>1</sup>, Торунова С.А.<sup>1</sup>,  
Любовская Р.Н.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *Институт Проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия (zhilya@icp.ac.ru)*

<sup>2</sup> *Университет Дж.Хопкинса, Балтимор, США (driчко@jhu.edu)*

Обсуждаются поляризованные спектры отражения и спектры оптической проводимости слоистых органических проводников  $D_4[MBr_4](\text{Solvent})$ :  $\theta$ -(ET)<sub>4</sub>HgBr<sub>4</sub>(DCB),  $\theta$ -(ET)<sub>4</sub>CdBr<sub>4</sub>(DBB),  $\theta$ -(d<sub>8</sub>-ET)<sub>4</sub>CdBr<sub>4</sub>(DBB) и  $\theta$ -(BETS)<sub>4</sub>CdBr<sub>4</sub>(PhBr) (DCB и DBB = *o*-дихлор- и *o*-дибром- бензолы, ET и BETS – бис(этилендитио)тетратиа- и бис(этилендитио)тетраселена- фульвалены). В структуре этих соединений направления стопок катион-радикалов из соседних проводящих слоев взаимно перпендикулярны. Показано, что эти проводники характеризуются высокой изотропией электронной системы в проводящей плоскости и квазидвумерным характером электронного движения, что хорошо согласуется с кристаллической структурой.

### Введение

Особенностью органических проводников  $\theta$ -(D)<sub>4</sub>MBr<sub>4</sub>(Solvent), D = ET, BETS; M = Hg, Cd, Co, Zn, Mn; Solvent=C<sub>6</sub>H<sub>6-n</sub>X<sub>n</sub>, X=Cl, Br является разный характер температурной зависимости проводимости в кристалле: металлический в проводящих слоях и полупроводниковый перпендикулярно этим слоям [1]. Исследование таких электропроводящих катион-радикальных солей важно для понимания свойств соединений и природы электронных явлений в органических проводниках. Существенную информацию о состоянии электронной системы в электропроводящих органических катион-радикальных солях дает изучение поляризованных спектров отражения. В таких спектрах наблюдается высокое отражение в низкочастотной области с плазменным краем, характерное для металлов, а также проявляются эффекты, связанные с взаимодействием внутримолекулярных колебаний с межмолекулярным переносом заряда [2].

### Методика эксперимента

Поляризованные спектры отражения измеряли на Фурье-спектрометре FT-IR Perkin-Elmer 1725X, оснащенный инфракрасным микроскопом, с эффективным диаметром светового пучка 100 мкм. Спектры оптической проводимости вычислены из спектров отражения с помощью преобразования Крамерса-Кронига.

### Результаты и обсуждение

При комнатной температуре соединения  $\theta$ -(ET)<sub>4</sub>HgBr<sub>4</sub>(DCB) (1),  $\theta$ -(ET)<sub>4</sub>CdBr<sub>4</sub>(DBB) (2),  $\theta$ -(d<sub>8</sub>-ET)<sub>4</sub>CdBr<sub>4</sub>(DBB) (3) и  $\theta$ -(BETS)<sub>4</sub>CdBr<sub>4</sub>(PhBr) (4) изоструктурны и построены из чередующихся проводящих слоев из катион-радикалов ET или BETS и непроводящих слоев из анионов  $[MBr_4]^{2-}$  и молекул растворителя. Проводящие слои образованы катион-радикальными стопками двух видов, A и B. В элементарной ячейке 1–4 содержится четыре проводящих слоя, и каждый последующий слой повернут относительно предыдущего на 90° (рис. 1). Таким образом, в соседних проводящих слоях направления стопок ортогональны.

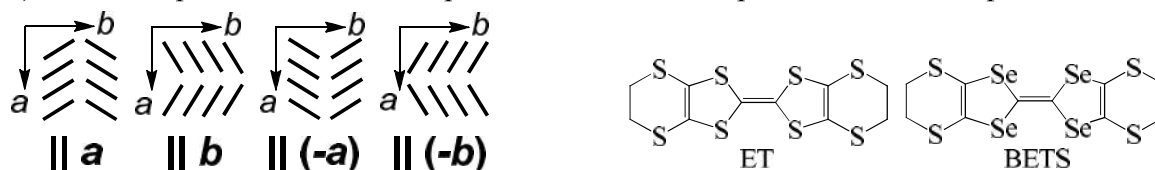


Рис. 1. Схематическое расположение катион-радикальных стопок в последовательно чередующихся проводящих слоях соединений 1–4.

Электропроводность **1-4** при комнатной температуре, измеренная вдоль проводящих слоев, равна  $10\text{--}50 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ . Она носит металлический характер до 4.3К для **1** и **4**, и до  $\sim 30\text{К}$  для **2** и **3**. Между слоями проводимость носит полупроводниковый характер.

Спектры отражения соединений **1-3** измерены от наиболее развитой проводящей грани кристалла в поляризациях, при которых электрический вектор световой волны  $E$  параллелен кристаллографическим осям  $a$  и  $b$ , и, следовательно,  $E$  параллелен направлению стопок в половине проводящих слоев и перпендикулярен стопкам другой половины слоев (см. рис. 1). В случае соединения **4** поляризованные спектры отражения измерены в поляризациях, при которых электрический вектор световой волны  $E$  параллелен диагонали ( $a$ - $b$ ) и направлен под углом  $\sim 100^\circ$  к ней, что соответствует направлениям укороченных расстояний между катион-радикалами из соседних стопок.

Отличительной особенностью соединений **1-3** является сходство их спектров для двух ортогональных поляризаций (рис.2). Такая высокая степень оптической изотропии в проводящей плоскости связана с наложением оптического отклика от чередующихся проводящих слоев с ортогональным направлением стопок и ранее не наблюдалась в спектрах слоистых органических проводников на основе катион-радикальных солей. Для соединения **4** с BETS наблюдается небольшая анизотропия спектров отражения, что может быть связано с различием в интегралах перекрытия ВЗМО между катион-радикалами из соседних стопок для направлений, параллельных  $A$  и  $B$ .

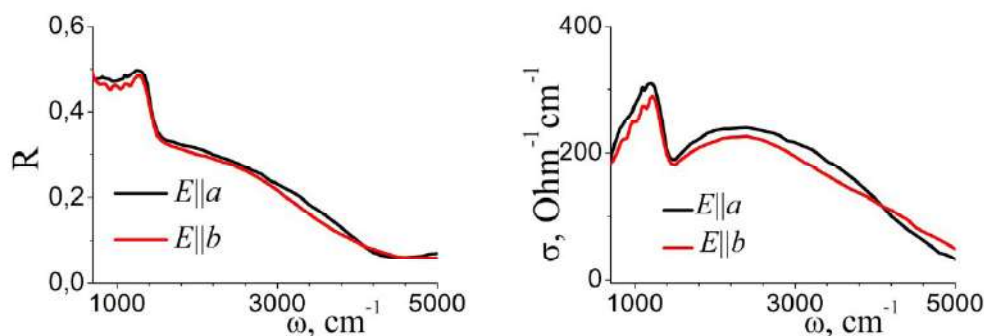


Рис. 2. Поляризованные спектры отражения и спектры оптической проводимости  $\theta$ - $(\text{ET})_4\text{CdBr}_4(\text{DBB})$  (**2**).

Поляризованные спектры отражения **1-4** имеют «металлический», близкий к друдевскому, характер (рис.2). При  $3000\text{--}5000 \text{ см}^{-1}$  во всех спектрах наблюдается плазменный край отражения с минимумом при  $4300\text{--}4600 \text{ см}^{-1}$  для **1-3** и  $\sim 5500 \text{ см}^{-1}$  для **4**. В спектрах оптической проводимости соединений **1-4**, в соответствии с металлическим типом спектров отражения, наибольшие значения проводимости для обеих поляризаций наблюдаются при низких частотах,  $700\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$ . В области  $800\text{--}1340 \text{ см}^{-1}$  в спектрах оптической проводимости **1-4** наблюдается широкая электронная полоса, обусловленная внутризонным электронным переходом в проводящих слоях соединения, соответствующим процессу переноса заряда между молекулами ET или BETS.

Положение электронных полос, низкая анизотропия и достаточно высокая оптическая проводимость **1-4**, более  $200 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$  при  $700 \text{ см}^{-1}$ , указывают на изотропный характер электронной системы данных соединений в двух направлениях проводящей плоскости. Такая низкая анизотропия оптических свойств в этом классе соединений наблюдается впервые, что связано с уникальной кристаллической структурой.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № гос. регистрации 0089-2019-0011.

### Список литературы

- [1] R. Lyubovskaya, E. Zhilyaeva, G. Shilov, A. Audouard, D. Vignolles, E. Canadell, S. Pesotskii, R. Lyubovskii // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014. P. 3820–3836.
- [2] M. Dressel, N. Drichko // *Chem. Rev.* 2009. V. 104. P. 5689–5715.

## Механизмы деоксигенации сложных эфиров на биметаллических Pt-Sn катализаторах: исследование методом DFT

**Завелев Д.Е.<sup>1</sup>, Цодиков М.В.<sup>1</sup>, Жидомиров Г.М.<sup>2,3</sup>**

<sup>1</sup> *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия (metalian@ips.ac.ru)*

<sup>2</sup> *Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

<sup>3</sup> *НИУ «Высшая школа экономики», Москва, Россия*

Методом теории функционала плотности изучены основные возможные реакционные каналы реакций, протекающих при деоксигенации сложных эфиров на биметаллических Pt-Sn катализаторах. Получены расчетные значения активационных барьеров. Сделаны выводы о возможных причинах высокой селективности Pt:Sn=1:5-катализатора, полученного из оригинального предшественника, в реакции гидродеоксигенации сложных эфиров и триглицеридов жирных кислот.

### Введение

В XXI веке в промышленной органической химии и топливной промышленности происходит постепенное замещение ископаемых источников углеводородного сырья на возобновляемые. Совершенствование технологий переработки возобновляемого сырья в углеводороды и поиск новых катализаторов имеют важнейшее значение. Применяемая в настоящее время технология получения дизельного топлива из растительных жиров – гриндизель – имеет существенный недостаток: в процессе деоксигенации происходит потеря углеродной массы (за счет образования CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>). Поиск селективного катализатора, предотвращающего такие потери, является важной задачей.

В лаборатории каталитических нанотехнологий ИНХС РАН были получены Pt-Sn-катализаторы, нанесенные на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом пропитки, с содержанием Pt 0.4 мас. %; было показано, что катализатор с мольным соотношением Pt:Sn=1:5, полученный из предшественника со связями металл-металл, проявляет высокую селективность в реакции деоксигенации триглицеридов жирных кислот (ТГЖК) и сложных эфиров в углеводороды без потерь углеродной массы на образование C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> и оксидов углерода [1,2]. Экспериментальное изучение кинетики и механизма данной реакции весьма затруднено, поэтому для определения возможных каналов протекания реакции и объяснения высокой селективности катализатора использовался аппарат вычислительной квантовой химии.

### Детали расчетов

Расчеты проводились кластерным методом в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием функционала электронной плотности PBE и базисного набора SBK (с соответствующими остоновыми псевдопотенциалами для тяжелых атомов) по программе ПРИРОДА 17. В качестве модельных использованы кластеры Pt<sub>6</sub> (чистая Pt), Pt<sub>9</sub>Sn<sub>4</sub> (интерметаллид Pt<sub>3</sub>Sn), Pt<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> (PtSn), Pt<sub>6</sub>Sn<sub>8</sub> (Pt<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub>, PtSn<sub>2</sub>), Pt<sub>2</sub>Sn<sub>6</sub> (PtSn<sub>4</sub>); в качестве модельного сложного эфира – этилацетат. Для каждого модельного кластера и каждого варианта реакционного канала определялись структуры и энтальпии переходных состояний и локальных минимумов, соответствующих по меньшей мере первой стадии соответствующего канала (переходные состояния тестировались на наличие единственной мнимой колебательной частоты, отвечающей разрывающимся и образующимся связям, после чего проводились спуски по координате реакции (IRC) в долины реагентов и продуктов).

### Результаты и обсуждение

В ходе моделирования изучен ряд возможных реакционных каналов (или их первых стадий):

-гидрирование этилацетата по карбонильному углероду (варианты: последующее образование альдегида и спирта напрямую или через промежуточное образование

полуацетала; последующий разрыв связи С-О; синхронный разрыв связи С-О с образованием ацетальдегида и этанола; синхронный разрыв связи С-О с образованием этана) – гидродеоксигенация;

-дегидрирование этилацетата по одному из углеродных атомов (с последующим или синхронным разрывом одной из связей С-О);

-разрыв одной из связей С-О или связи С=О с последующим гидрированием;

-разрыв связи С-С (крекинг);

-пиролитическое расщепление.

Расчетные значения энтальпий активации для наиболее вероятных реакционных каналов приведены в таблице 1 (через дробь приведены значения для последовательных стадий, если они были изучены).

Табл. 1. Расчетные значения энтальпий активации при 673К (в ккал/моль) для наиболее значимых реакционных каналов.

Реакционный канал	Модельный кластер				
	Pt <sub>6</sub>	Pt <sub>9</sub> Sn <sub>4</sub>	Pt <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub>	Pt <sub>6</sub> Sn <sub>8</sub>	Pt <sub>2</sub> Sn <sub>6</sub>
Гидродеоксигенация в 2 стадии	20.6/2.1	21.6/7.8	10.7/9.5	12.0/8.2	13.6/12.3
Гидрирование EtOAc с последующим разрывом связи С-О, на Sn	-	25.8/1.9	13.9/4.1	12.0/9.9	13.6/13.2
Гидр-ие EtOAc с синхр. разрывом связи С-О и переносом Н на С=	19.2	24.4	18.2	25.2	-
Гидр-ие EtOAc с синхр. разрывом связи С-О и переносом Н на –С–	20.4	26.4	20.4	26.7	26.4
Дегидрирование метильного С с последующим разрывом С-О	-0.2/14.3	7.8/10.6	20.4/15.8	25.5/17.4	19.2/19.9
Дегидрирование метиленового С с послед. образованием AcH	0.5/11.7	3.6/11.3	25.0/12.9	-	-
Дегидрирование метиленового С с послед. образованием AcOH	-	3.6/7.4	24.8/5.1	25.5/2.6	13.8/6.0
Дегидрирование ацетильного С с послед. образованием кетена	0.4/20.3	-1.5/18.2	17.6/24.9	22.7/20.8	18.2/14.9
Разрыв связи С-О с отщ-ием OEt	10.5	8.1	17.5	30.3	-
Синхронный разрыв связей С-О и С-Н с образованием этилена	14.1	10.7	16.7	-	13.4
Разрыв связи С-С в ацетильной группе	8.0	9.3	31.2	34.8	27.2

Таким образом, при увеличении содержания Sn в Pt-Sn катализаторе резко возрастает активационный барьер реакции крекинга (приводящей к потере углеродной массы), в то время как барьеры различных реакций переноса водорода, а также разрыва связей С-О (не приводящих к потере углеродной массы) остаются относительно невысокими. Это может объяснить наблюдаемую высокую селективность Pt:Sn=1:5-катализатора в реакции гидродеоксигенации сложных эфиров и ТГЖК.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН. Работа выполнена с использованием вычислительных ресурсов МСЦ РАН.

#### Список литературы

- [1] P.A. Zharova, A.V. Chistyakov, S.S. Shapovalov, A.A. Pasynskii, M.V. Tsodikov // *Mendeleev Commun.* 2018. V. 28. P. 91.
- [2] М.В. Цодиков, А.В. Чистяков, А.И. Нетрусов. Продукты биомассы и их превращения в компоненты топлив и мономеры. LAMBERT Academic Publishing RU, 2017. С. 181.



## **Квантовохимическое моделирование комплексов сополимера N-винилпирролидона с диметакрилатом триэтиленгликоля с метформинном**

**Игнатъев В.М.<sup>1,2</sup>, Емельянова Н.С.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>*МГУ имени М.В. Ломоносова, Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия*  
*E-mail: [ignvm@74.ru](mailto:ignvm@74.ru)*

В данной работе различные комплексы N-винилпирролидона с диметакрилатом триэтиленгликоля (N-ВП с ДМТЭГ) изучаются квантовохимическими методами. С помощью компьютерного моделирования были исследованы продукты координации различных участков сополимера и их конформаций с водой. Также было рассмотрено взаимодействие метформина с сополимером и его гидратными комплексами.

### **Введение**

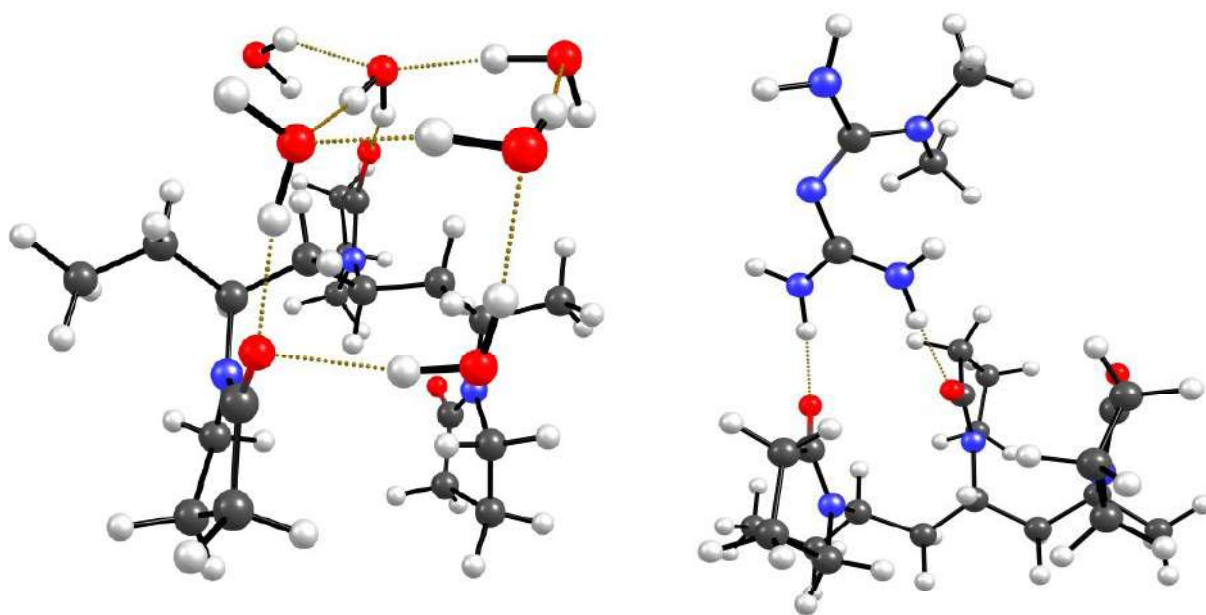
Амфифильная природа сополимера N-ВП с ДМТЭГ делает его комплексы с биологически активными веществами (БАВ) хорошо растворимыми в полярных средах [1]. Преимуществами данного сополимера как транспортной молекулы являются малый размер (около 5 нм) и строение типа ядро-оболочка. При увеличении температуры комплексы с сополимером распадаются с выбросом активного соединения. Это открывает значительные перспективы применения амфифильных сополимеров ВП в различных биомедицинских приложениях.

### **Методика эксперимента**

Расчёты проводились в рамках теории функциональной плотности (DFT) с полной оптимизацией геометрии исходных молекул и их комплексов в программе Gaussian 09. В качестве функционала в работе использовался метагибридный функционал tpssh в сочетании со стандартным базовым набором 6-311++G\*\*/6-31G\*. Для анализа волновых функций с помощью метода QTAIM использовался программный пакет AIMALL. Полученные в работе теоретические ИК спектры предполагаемых продуктов были сопоставлены с экспериментальными данными.

### **Результаты и обсуждение**

В результате моделирования обнаружено, что вода может образовывать относительно устойчивую водородную связь с карбонильным атомом кислорода лактамового кольца, с эфирными и карбоксильными атомами кислорода ДМТЭГ, а также между собой, образуя вторую гидратную оболочку.



*Рис. 1. Возможные комплексы сополимера с водой и метформином*

Все эти водородные связи могут быть как терминальными, так и мостиковыми. Максимально на одном атоме кислорода функциональной группы могут координироваться две молекулы воды. Также, исходя из данных моделирования и эксперимента, сделано предположение о том, что полимер в водных растворах гидратируется преимущественно за счёт ВП-групп. При сравнении теоретических и экспериментальных ИК спектров, выяснено, что сополимер, выделенный из водных растворов, содержит связанную воду. Далее были исследованы комплексы метформина с сополимером. Выяснилось, что данные гостевые молекулы ориентируются относительно атомов кислорода сополимера преимущественно определённым образом (см. рис. 1). Метформин, имеющий сильные электроноакцепторные группы, прочно связывается с карбонильными атомами кислорода ВП, но не с атомами кислорода ДМТЭГ. Также, исследуемые комплексы немного стабильнее гидратных комплексов сополимера. Вследствие этого, метформин даже может вытеснять координированную воду, что и наблюдается на экспериментальных ИК спектрах комплексов сополимера с метформином.

#### Список литературы

1. S. V. Kurmaz, N. A. Obraztsova, A. A. Grishchuk, et al, “Formation of New Hybrid Structures: Fullerene C<sub>60</sub>–Amphiphilic Copolymer of N-Vinylpyrrolidone with (Di)methacrylates in Isopropyl Alcohol ” *Vysokomolekulyarnye Soedineniya, Seriya A*, 2016, Vol. 58, No. 5, pp. 448–457.

## Колебательные спектры гомополимеров на базе порфиновых металлокомплексов. Расчет и эксперимент.

**Истакова О.И.<sup>1</sup>, Конев Д.В.<sup>1,2</sup>, Зюбин А.С.<sup>1</sup>, Воротынцева М.А.<sup>1,2,3,4</sup>**

<sup>1</sup> *Институт Проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

<sup>2</sup> *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*

<sup>3</sup> *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

<sup>4</sup> *Институт молекулярной химии Университета Бургундии, Дижон, Франция*

*e-mail: oistakova@gmail.com; dkfrvzh@gmail.com*

### Введение

Последние десятилетия порфириновые системы являются объектом пристального изучения благодаря своим уникальным химическим, физико-химическим и биохимическим свойствам [1]. Вследствие этого большой интерес представляет их иммобилизация на поверхностях электродов в виде электроактивной пленки для последующего использования в качестве электрокатализаторов и сенсорных устройств.

В последние годы были получены первые представители нового семейства электроактивных материалов, представляющих собой полимеры из порфиновых мономерных звеньев, соединенных либо одинарными мезо-мезо связями («полипорфины типа I», рMP-I), либо тремя (мезо-мезо и двумя бета-бета) связями («полипорфины типа II», рMP-II) [2, 3]. В качестве координированных ионов внутри порфиновых циклов (M) выступали  $Mg^{+2}$  и  $H^+$ . Найденный и апробированный в работах [4, 5] способ замены центрального иона в подобных полипорфиновых пленках позволил получить полипорфины кобальта, что открывает перспективы получения бесплатиновых катализаторов электровосстановления кислорода благодаря присутствию в этих полимерах активного центра  $CoN_4$ , широко используемого в этом качестве в других системах. В качестве оценивающего полноту процесса замены центрального иона метода использовался метод ИК-спектроскопии. Соответственно, целью работы было подтвердить и оценить при помощи метода ИК-спектроскопии проходящие при замене центрального иона изменения в колебательных спектрах полипорфиновых материалов и сравнить эти изменения колебательными спектрами полипорфинов, полученных посредством квантово-химического расчета.

### Методика эксперимента

В рамках данной работы были получены пленки полипорфина магния рMgP-I, которые подвергались затем деметаллированию в растворе трифторуксусной кислоты согласно методике [6]. Далее пленки подвергались металлированию методом электрохимически индуцированного ионного обмена в ацетонитрильном растворе перхлората кобальта при комнатной температуре. Полученные пленки были охарактеризованы комплексом электрохимических и спектральных методов. Все электрохимические измерения выполнялись в трехэлектродных ячейках на потенциостате Элинс Пи-50PRO3. Для регистрации ИК-спектров полипорфиновые пленки получали на платиновой фольге толщиной 25 мкм, используемой в качестве рабочего электрода, спектры регистрировались ex-situ (после промывания пленки в ацетонитриле и высушивания на воздухе), методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на вакуумном ИК-Фурье спектрометре Bruker Vertex 70v (Германия) с приставкой ATR с алмазным оптическим элементом в диапазоне  $50 - 4000 \text{ см}^{-1}$ . Условия регистрации: разрешение  $4 \text{ см}^{-1}$ , усреднение сигнала при 50-кратном сканировании, атмосфера в рабочей камере – вакуум. Квантово-химические расчеты колебательных спектров осуществлялись для тримеров  $(MgP)_3$ ,  $(H_2P)_3$  и  $(CoP)_3$ , однократно связанных по мезо-положениям 5, 15. Моделирование ИК-спектров

проводилось в рамках гибридного метода функционала плотности B3LYP с использованием валентно-двухэкспонентного базиса 6-31G\* с помощью программного комплекса GAUSSIAN-03. Расчеты выполнены на ВЦ ИПХФ РАН.

### Результаты и обсуждение

Сопоставление участков экспериментальных спектров полипорфинов с результатами моделирования модельных тримеров аналогичного строения (рис. 1а, 1б) обнаруживает четкое соответствие в наблюдаемых изменениях структуры полос поглощения, заключающееся в расщеплении основной полосы  $1000\text{ см}^{-1}$  (обозначено А), а также в появлении дополнительной полосы поглощения (обозначено Б) около  $680\text{ см}^{-1}$  при переходе от магниевого комплекса к полипорфину в форме свободного основания.

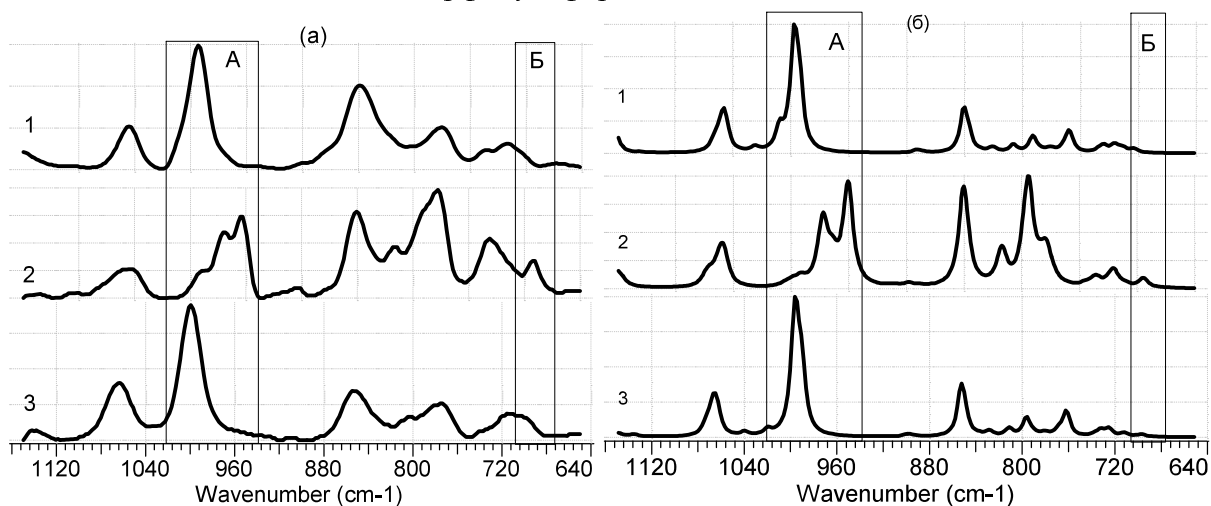


Рис. 1. (а): участки ИК спектров полипорфинов *rMgP-I* (1), *rH<sub>2</sub>P-I* (2) и *rCoP-I* (3), полученные методом НПВО на пленках, осажденных на платиновую фольгу. Заряд осаждения исходного *rMgP-I*  $5\text{ мКл/см}^2$ . (б): расчетные колебательные спектры мезо-мезо тримеров  $(\text{MgP})_3$  (1),  $(\text{H}_2\text{P})_3$  (2) и  $(\text{CoP})_3$  (3), моделирующих фрагменты полимерных цепей соответствующих полипорфинов.

Данный эффект обусловлен понижением симметрии мономерного звена при замене центрального атома металла на два атома водорода. Введение иона кобальта восстанавливает исходную симметрию гетероциклического фрагмента, что влечет за собой снятие расщепления полосы А и исчезновение полосы Б. Обнаруженная схожесть колебательной структуры экспериментальных и расчетных спектров для полипорфиновых металлокомплексов свидетельствует об отсутствии изменений молекулярной структуры полимера в процессе электрохимической обработки.

### Список литературы

- [1] K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guillard (Eds.) // The Porphyrin Handbook. 2000. V. 1–20.
- [2] M.A. Vorotyntsev, D.V. Konev, C.H. Devillers, I. Bezverkhyy, O. Heintz // *Electrochimica Acta*. 2010. V. 55. P. 6703–6714.
- [3] M.A. Vorotyntsev, D.V. Konev, C.H. Devillers, I. Bezverkhyy, O. Heintz // *Electrochimica Acta*. 2011. V. 56. P. 3436–3442.
- [4] O.I. Istakova, D.V. Konev, A.S. Zyubin, C.H. Devillers, M.A. Vorotyntsev // *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2016. V. 20. P. 3189–3197.
- [5] D.V. Konev, O.I. Istakova, B. Dembinska, M. Skunik-Nuckowska, C.H. Devillers, O. Heintz, M.A. Vorotyntsev // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2018. V. 816. P. 83–91.
- [6] D.V. Konev, C.H. Devillers, K.V. Lizgina, T.S. Zyubina, A.S. Zyubin, L.A. Maiorova-Valkova, M.A. Vorotyntsev // *Electrochimica Acta*. 2014. V. 122. P. 3–10.

## Стерическое влияние заместителей на магнитную анизотропию в высокоспиновых полибромфенилнитренах

**Корчагин Д.В., Акимов А.В., Чапышев С.В., Мисочко Е.Я.**

*Институт Проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия (korden@icp.ac.ru)*

Обнаружен неизвестный ранее стерический эффект тяжелого атома, заключающийся в резком росте спин-орбитального вклада в параметр магнитной анизотропии  $D$  при уменьшении межатомного расстояния между атомами брома в *орто*-положении и нитреновом центром, вызванным стерическим влиянием заместителей в кольце.

### Введение

В 2012 году мы получили первые высокоспиновые арилнитрены с преобладающим спин-орбитальным вкладом в параметр магнитной анизотропии  $D$ , обусловленным присутствием атомов брома ("эффект тяжелого атома") [1]. Дальнейшее развитие этих работ показало, что в отличие от септетных ( $S=3$ ) и квинтетных ( $S=2$ ) полинитренов, "эффект тяжелого атома" в триплетных ( $S=1$ ) бром- и йодфенилнитренах не проявляется сам по себе [2,3], но может быть модулирован некоторыми заместителями в фенильном кольце [3,4].

### Результаты и обсуждение

В данной работе на экспериментальном и теоретическом уровне детально исследуется "эффект тяжелого атома" в ряду триплетных 2,4,6-трибромфенилнитренов и квинтетных 2,4,6-трибромфенилдинитренов. Установлена стерическая природа влияния заместителей  $Y$  на спин-орбитальный вклад ( $D_{SOC}$ ) в параметр  $D$  при уменьшении расстояния между *о*-Br заместителями и нитреновым центром (рис.1).

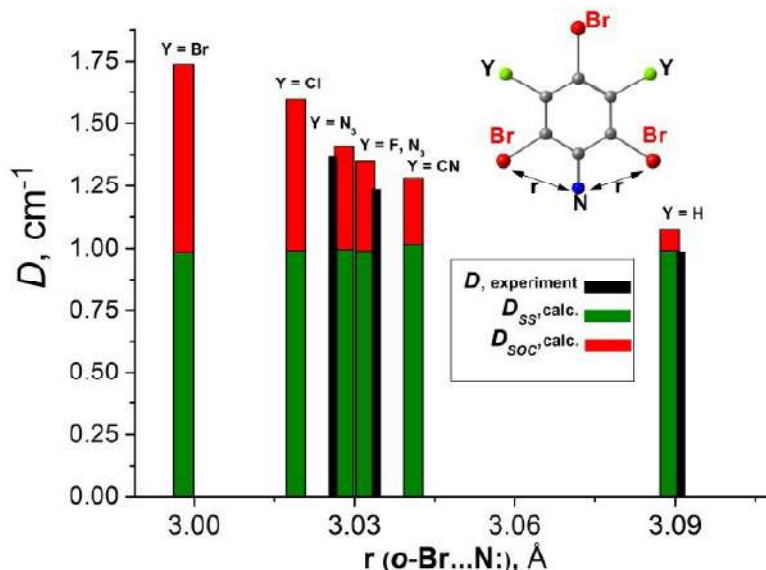


Рис. 1. Экспериментальные и рассчитанные методом DFT параметры магнитной анизотропии  $D$  для ряда триплетных 2,4,6-трибромфенилнитренов с различными заместителями  $Y1$  и  $Y2$  в зависимости от расстояния между нитреновым центром и атомами брома  $r(o-Br \cdots N:)$ . Рассчитанные спин-спиновые ( $D_{SS}$ ) и спин-орбитальные ( $D_{SOC}$ ) вклады в суммарный параметр  $D$  показаны зеленым и красным цветами, экспериментально определенные величины - черным.

Как оказалось, обнаруженное на примере триплетных систем стерическое влияние имеет более общую природу и проявляется в различных триплетных и квинтетных полибромфенилнитренах.

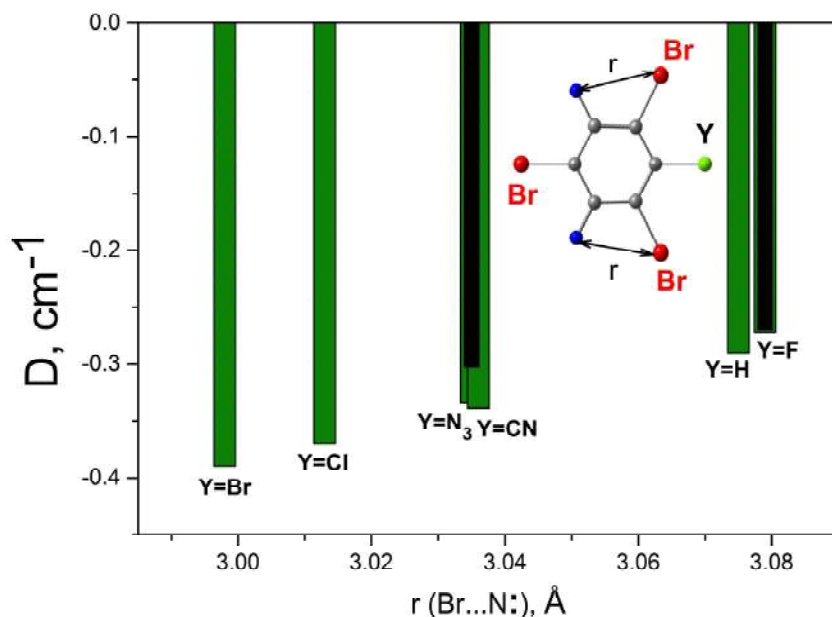


Рис. 2. Экспериментальные и рассчитанные методом DFT параметры магнитной анизотропии  $D$  для ряда квинтетных трибромфенилдинитренов с различными заместителями  $Y$  в зависимости от расстояния между нитреновыми центрами и атомами брома  $r(\text{Br}\cdots\text{N}:)$ . Рассчитанные и экспериментально определенные величины параметров  $D$  показаны зеленым и черным цветами, соответственно.

В случае квинтетных систем стерический эффект тяжелого атома несколько менее выражен (рис.2), что обусловлено действием лишь одного заместителя  $Y$ , в отличие от триплетных 2,4,6-трибромфенилнитренов (рис.1).

Обнаруженный эффект представляется фундаментально важным для развития теории молекулярного магнетизма и принципов управления магнитной анизотропией молекулярных систем, и может быть использован для модуляции свойств магнитно-активных молекул.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 19-03-00644.

### Список литературы

- [1] Misochko E.Ya., Akimov A.V., Masitov A.A., Korchagin D.V., Yakushchenko I.K., and Chapyshev S.V., *J. Chem. Phys.*, 2012, **137**, 064308.
- [2] Sugisaki K., Toyota K., Sato K., Shiomi D., Kitagawa M., Takui T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014, **16**, 9171.
- [3] Korchagin D.V., Akimov A.V., Yureva E.A., Aldoshin S.M., Misochko E.Ya., *Chem. Phys. Lett.*, 2016, **659**, 234.
- [4] Korchagin D.V., Akimov A.V., Savitsky A., Chapyshev S.V., Aldoshin S.M., Misochko E.Ya., *J. Phys. Chem. A*, 2018, **122**, 8931.

## **Электрохимическое и спектральное поведение гибридных наноструктур тетрафенилпорфирина цинка с амфифильным сополимером N-винилпирролидона: от органических к водно-органическим и водным средам**

**Курмаз В.А.<sup>1</sup>, Конев Д.В.<sup>1</sup>, Курмаз С.В.<sup>1</sup>, Гак В.Ю.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Институт Проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия (kurmaz@icp.ac.ru)*

Предложен перспективный подход к исследованию электродных реакций нерастворимых или плохо растворимых в водных средах соединений путем их солюбилизации полимерными частицами N-винилпирролидона с диметакрилатом триэтиленгликоля мицеллярного типа. Электрохимическая метка – нерастворимый в воде тетрафенилпорфиринат цинка – изучен методами циклической и дифференциальной импульсной вольтамперометрии на твердых электродах (Au, Pt, стеклоуглерод), электронной абсорбционной спектроскопии и флуоресценции. Определены гидродинамические радиусы наноструктур и их распределение по размерам в нейтральных водных буферах.

### **Введение**

Исследование электрохимической активности нерастворимых или плохо растворимых в водных средах деполяризаторов является непростой задачей. Для ее решения можно использовать различные приемы – иммобилизация нерастворимого компонента непосредственно на электроде или просто нанесение его в виде твердой фазы, химическое модифицирование – прививка гидрофильных групп к деполяризатору, использование неводных растворителей или водно-органических смесей. Однако при этом нередко изменяются термодинамические и кинетические характеристики процесса, механизм электродной реакции и состав продуктов электролиза. Поэтому более перспективным представляется иной путь, использованный в настоящей работе – иммобилизация нерастворимого компонента в водорастворимой электронеактивной матрице, в частности, полимерной. Еще важнее такая иммобилизация для практических приложений – например, как способ адресной доставки лекарственных препаратов, находящихся зачастую в водонерастворимых формах, в живую клетку.

### **Методика эксперимента**

Для получения гибридных наноструктур красителя - тетрафенилпорфирина цинка (ZnTPP), заключенного в полимерную оболочку, были использованы амфифильные сополимеры N-винилпирролидона (ВП) с диметакрилатом триэтиленгликоля (ДМТЭГ). Методика их получения подробно описана в [1, 2]. Ранее амфифильные сополимеры ВП-ДМТЭГ разветвленного строения уже показали эффективность в качестве солюбилизаторов для создания водорастворимой формы ZnTPP [2, 3].

Электрохимические эксперименты проводили в кварцевой и стеклянной трехэлектродных ячейках объемом около 10 см<sup>3</sup> в нейтральных водных буферных (классический фосфатный, и близкий к физиологическому раствору, с добавками NaCl и KCl), и неводных растворах методами циклической (ЦВА) и дифференциальной импульсной вольтамперометрии. Рабочие электроды - Au, Pt, стеклоуглерод диаметром 1 мм, впаянные в стекло. Использовали потенциостат IPC-ProL (ИФХЭ РАН, Россия) и потенциостат-гальваностат Autolab/PGSTAT 302N (ECOCHEMIE, Нидерланды). Диапазон скоростей развертки составлял 10 – 100 мВ/с.

Абсорбционные спектры поглощения в изопропанолe и водных буферных растворах получали с помощью спектрофотометров Specord M40 (Германия) и PerkinElmer EZ-210, а спектры флуоресценции дисперсии красителя регистрировали на спектрофлуориметре PerkinElmer LS-55, толщины кювет – 1 см.

Методом динамического рассеяния света исследовали растворы сополимера,

гибридных наноструктур ZnTPP в полимерной матрице в *i*-PrOH и водных нейтральных буферных растворах, определяли их гидродинамические радиусы и распределение по размерам на угле детектирования 90° с использованием установки Photocor Compact (Photocor Instruments Inc., США), оснащенной диодным лазером (длина волны 654 нм).

### Результаты и обсуждение

В диапазоне потенциалов  $E$  (-2.5...+1.5 В на анодной ветви ЦВА-кривой обнаружен небольшой сигнал окисления при  $E = +1.22 \pm 0.02$  В (рис. 1), отсутствующий в насыщенных растворах (суспензиях) практически нерастворимого в воде ZnTPP, но наблюдающийся в ацетонитриле и ДМСО и примерно соответствующий второму анодному редокс-пику ZnTPP в неводных растворах [4]. Показано, что сигнал имеет адсорбционную, а не диффузионную природу, его высота растет с увеличением времени выдержки электрода при контролируемом потенциале, хотя сложным и несистематическим образом. Причиной по-видимому является сложный характер гибридных наноструктур с радиусом  $\sim(2-200)$  нм, особенности распределения молекул красителя в полимерных частицах и нелинейный вид зависимости их размеров от концентрации ZnTPP и других условий эксперимента. Об этом же свидетельствует и характер флуоресценции при 603 и 643 нм (рис. 2). Показано, что распределение наночастиц по размерам существенно зависит от концентрации сополимера, загруженного ZnTPP, состава буферного раствора и температуры. На этой основе предложена модель электрохимических превращений с учетом вероятности неадиабатического электронного переноса. Исследована динамика разрушения гибридных наноструктур в ацетонитриле и смесях вода - ацетонитрил (10, 30 и 50%), которую контролировали спектроскопически - по полосе поглощения Core ZnTPP при  $\lambda = 425$  нм и электрохимически – по редокс-реакциям ZnTPP.

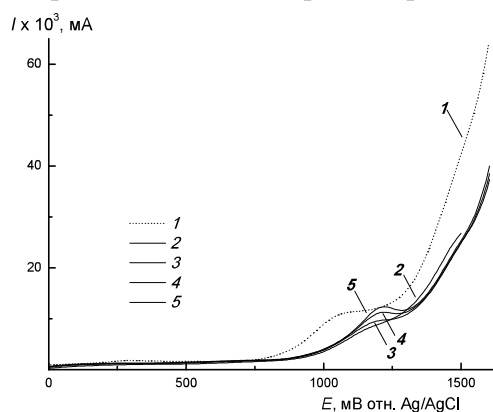


Рис. 1. Анодные ветви ЦВА-кривых фона – (1) и с полимерными частицами + ZnTPP (2-5). 100 мВ/с. Время потенциостатирования при 0.2 В – 2 с (2, 3, 5) и 30 с (4).

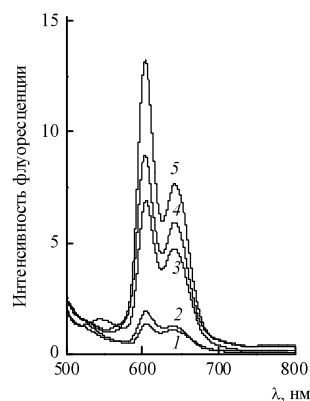


Рис. 2. Спектры флуоресценции буферных растворов гибридных наноструктур ZnTPP. Концентрации сополимера в растворе: 0.007 (1), 0.07 (2), 0.3 (3), 0.7 (4) и 0.9 (5) мг/мл.

Работа выполнена по теме государственного задания (№ темы 0089-2019-0012 и 0089-2019-0014) и поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Наноструктуры: физика, химия, биология, основы технологий» №32.

### Список литературы

- [1] Курмаз, С.В., Образцова, Н.А., Иванчихина, А.В. // Химия высоких энергий. 2014. Т. 48. С. 63-70.
- [2] Курмаз, С.В., Образцова, Н.А., Балакина, А.А., Терентьев, А.А.// Изв. АН. Сер. Хим. 2016. № 8. С. 2097-2102.
- [3] Курмаз, С.В., Гак, В.Ю., Курмаз, В.А., Конев, Д.В. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. С. 293-297.
- [4] Fan, Y.R., Huang, Y., Wang, S.X., Jiang, Y., Shan, D.L., Lu X.Q. // Electrochim. Acta. 2016. V. 190. P. 419-425.



## **Синтез графеновых наноллистов эксфолиацией графита в жидкой фазе и исследование их структуры и свойств.**

**Лобач А.С.<sup>1</sup>, Спицына Н.Г.<sup>1</sup>, Дремина Н.Н.<sup>1</sup>, Нефедкин С.И.<sup>2</sup>, Казаков В.А.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> *Институт Проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия (lobach@icp.ac.ru)*

<sup>2</sup> *Московский энергетический институт, Москва, Россия (snefedkin@mail.ru)*

<sup>3</sup> *"Исследовательский центр имени М.В. Келдыша", Москва, Россия (cossac@mail.ru)*

Разработаны методы синтеза графеновых наноллистов (ГНЛ) эксфолиацией графита в растворе полимера поливинилпирролидона (ПВП) в изопропиловом спирте (ИПС) при последовательном воздействии энергий ультразвукового облучения и деформации сдвига при высокоскоростном перемешивании. Получены стабильные суспензии и пленки ГНЛ, которые изучены методами UV-vis-NIR, КР спектроскопии, ДРС, РФА и СЭМ. Определены структурные характеристики ГНЛ: дефектность, латеральные размеры, толщина (количество монослоев графена), морфология материала и электрические свойства.

### **Введение**

Графеновые наноллисты высокого качества (3-8 графеновых слоев) представляют интерес в ряде промышленных применений благодаря их превосходной электро- и теплопроводности. Массовое производство ГНЛ из графита сталкивается с дилеммой между масштабируемостью и качеством графена. Эксфолиация графита в жидкой фазе является перспективным подходом к реализации масштабируемого производства высококачественного графена. Здесь мы демонстрируем новый подход к получению ГНЛ эксфолиацией графита в растворе полимера ПВП в ИПС путем последовательного воздействия энергий ультразвукового облучения и деформации сдвига при высокоскоростном перемешивании. Этот процесс не включает стадию окисления графита и, таким образом, отслаивающийся графен обладает малыми латеральными размерами (208 нм), толщиной (3-4 графеновых слоев), низким содержанием кислорода, небольшим количеством структурных дефектов и высокой проводимостью (25600 См/м). Растворитель ИПС является экологически чистым, дешевым и легко удаляемым с помощью низкотемпературного нагрева, что облегчает очистку графена.

### **Методика эксперимента**

Суспензию ГНЛ получали диспергированием графита (10 мг/мл) в растворе полимера ПВП (0.1–0.2 мг/мл) в ИПС с помощью ультразвуковой ванны (80 Вт, 35 КГц) и высокоскоростного миксера (IKA T18 digital ULTRA TURRAX®, 300 Вт) с диспергирующим элементом S 18 N – 19 G (20000 об/мин). Время обработки суспензии УЗ 10 ч и миксером 3 ч. Продукт процесса - черные не прозрачные растворы подвергали центрифугированию при ускорении 1500 g 1 ч. Верхнюю часть (~80 %) супернатанта декантировали и использовали для проведения экспериментов. Суспензия ГНЛ-ПВП-ИПС (~0.3 мг/мл ГНЛ) имела черно-коричневый цвет и была стабильной более года. Пленки из ГНЛ формировали методом вакуумной микрофльтрации суспензии на фильтрах из трековых мембран (ПЭТ, диаметр пор 0.2 мкм, толщина 10 мкм). Пленки ГНЛ на различных носителях (стекло, ситалл) получали распылением суспензии с помощью аэрографа или установки Polysprey с нагреваемым столиком (110 °С). Пленки дополнительно отжигались на воздухе при T=350 °С 1 ч для удаления полимера ПВП.

### **Результаты и обсуждение**

Оптические спектры поглощения разбавленных суспензий ГНЛ и фотографии исходной суспензии (А) и пленки (Б) ГНЛ приведены на Рис. 1. Спектры имеют один характерный пик поглощения в УФ области с максимумом при  $\lambda = 269$  нм, который является

характеристикой сингулярности ван Хофа в плотности состояний графена и поглощение во всей области исследованных длин волн до 900 нм.

Морфология и микроструктура графеновых наноллистов была изучена методом СЭМ (Рис.2). Для оценки латеральных размеров листов были измерены размеры 40 частиц на СЭМ изображениях. На рис 2Б приведены гистограмма распределения латеральных размеров ГНЛ и статистическая обработка экспериментальных данных, используя закон логнормального распределения. Среднее значение латеральных размеров ГНЛ равно 208 нм при среднем аспектном отношении длины к ширине листа было  $2,37 \pm 0,81$ .

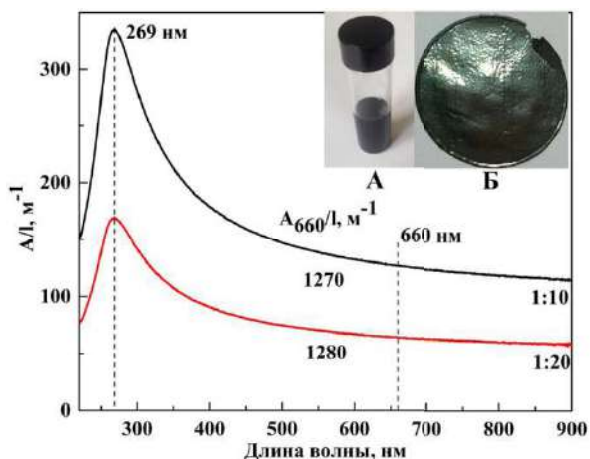


Рис.1. Б. Оптический спектр поглощения суспензии ГНЛ-ПВП-ИПС: разбавление 1:10 и 1:20 в 2 мм кювете. На вкладке: фотографии (А) исходной суспензии и (Б) пленки ГНЛ полученной микрофильтрацией суспензии

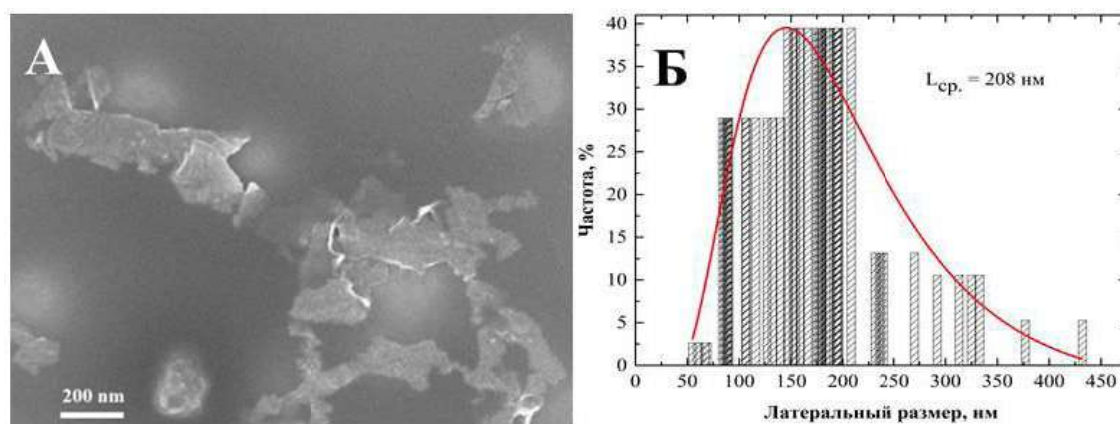


Рис. 2. СЭМ изображение ГНЛ и гистограмма распределения латеральных размеров.

Отношения интенсивностей полос D и G ( $I_D/I_G$ ) в КР спектре является мерой дефектности структуры ГНЛ. Чем меньше это отношение, тем совершеннее  $sp^2$  структура ГНЛ.  $I_D/I_G$  также используют для расчета размеров графеновых кристаллитов ( $L_a$ , нм) в базисной плоскости листа. Значения отношений  $I_D/I_G$  и  $L_a$  для исходных и отожженных ГНЛ равны 0.58 и 29 нм, 0.35 и 48 нм, соответственно. Эти значения  $I_D/I_G$  меньше, а  $L_a$  больше чем в ГНЛ восстановленного различными химическими восстановителями оксида графена (1.44-1.57 и 10-15 нм) [1]. Толщина ГНЛ определенная методом КР равна 3-4 графеновых слоев.

Проводимость пленки ГНЧ-ИПС-ПВС измеренная 4-х контактным методом равна 2220 См/м (толщина 7 мкм) и увеличивалась в  $\sim 2$  раза (4160 См/м) после прессования и на порядок после отжига при  $T=350$  °С на воздухе 0.5 ч (25600 См/м). Последнее значение проводимости нашей пленки находится на уровне лучших пленок известных в литературе.

Работа выполнена в рамках Государственного задания (тема № 0089-2019-0008)

### Список литературы

[1] А. С. Лобач, В. А. Казаков, Н. Г. Спицына и др., ХВЭ. 2017. Т. 51. С. 284–291.

## Оптический молекулярный сенсор для обнаружения цианид-анионов на основе 1-гидроксиантрахинона: синтез, спектроскопические свойства и квантово-химическое моделирование

**Мартьянов Т.П.<sup>1</sup>, Ушаков Е.Н.<sup>1</sup>, Кудреватых А.А.<sup>2</sup>, Клименко Л.С.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия (martyanov.t@gmail.com)*

<sup>2</sup> *Югорский государственный университет, Ханты-Мансийск, Россия (l\_klimenko@ugrasu.ru)*

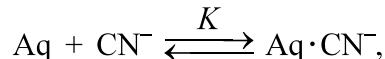
Показано, что синтезированный 2-бензоиламино-1-гидроксиантрахинон способен действовать в качестве оптического молекулярного сенсора для определения ионов CN<sup>-</sup>. Принцип его действия заключается в ионизации гидроксильной группы за счет высокой основности цианид-анионов.

### Введение

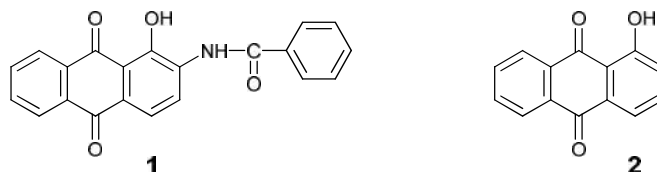
Цианиды широко используются в промышленности: при извлечении золота и серебра из руд, в производстве органических реагентов и полимеров, в электрохимии в качестве комплексообразователя. При этом цианиды являются одними из самых токсичных и опасных для окружающей среды и здоровья человека анионов. Разработка высокоселективных и высокочувствительных органических рецепторов для цианидов позволит создать эффективные тест-системы с коротким временем отклика.

### Методика эксперимента

Взаимодействие цианидов с производными антрахинона **1** и **2** в растворе изучали методом спектрофотометрического титрования (СФТ). В каждом случае данные СФТ удовлетворительно описывались одной равновесной реакцией:



где Aq – молекула антрахинона,  $K$  – константа устойчивости комплекса Aq·CN<sup>-</sup>. Величину  $K$  находили путем параметрического матричного моделирования спектральных данных [1].



Геометрии исследуемых молекул в растворе (MeCN) оптимизировали методом теории функционала плотности (функционал M06-2X, базис 6-31+G(d,p), модель сольватации SMD) с последующим расчетом частот колебаний и термической поправки ( $\Delta G_T^{\text{soln}}$ ) для свободной энергии Гиббса. Полную свободную энергию в растворе ( $G^{\text{soln}}$ ) определяли по формуле:

$$G^{\text{soln}} = E^{\text{soln}} + \Delta G_T^{\text{soln}}$$

где  $E_{\text{soln}}$  – электронная энергия в растворе, рассчитанная в базисе 6-311++G(2df,2p).

Энергии электронных переходов в растворе рассчитывали методом нестационарной теории функционала плотности (TD-DFT) с использованием двойного гибридного функционала mPW2PLYP, базиса def2-TZVP(-f) и модели сольватации SMD.

### Результаты и обсуждение

Было установлено, что среди всех широко используемых анионов только лишь CN<sup>-</sup> индуцируют изменение окраски растворов антрахинонового красителя **1**. Добавление цианида калия к водно-ацетонитрильному (5% H<sub>2</sub>O) раствору этого красителя приводит к падению интенсивности длинноволновой полосы поглощения с  $\lambda_{\text{max}} = 427$  нм и появлению

новой полосы с  $\lambda_{\max} = 523$  нм (рис. 1а). При этом в ходе СФТ сохраняются изосбестические точки, что говорит об образовании одного единственного окрашенного продукта.

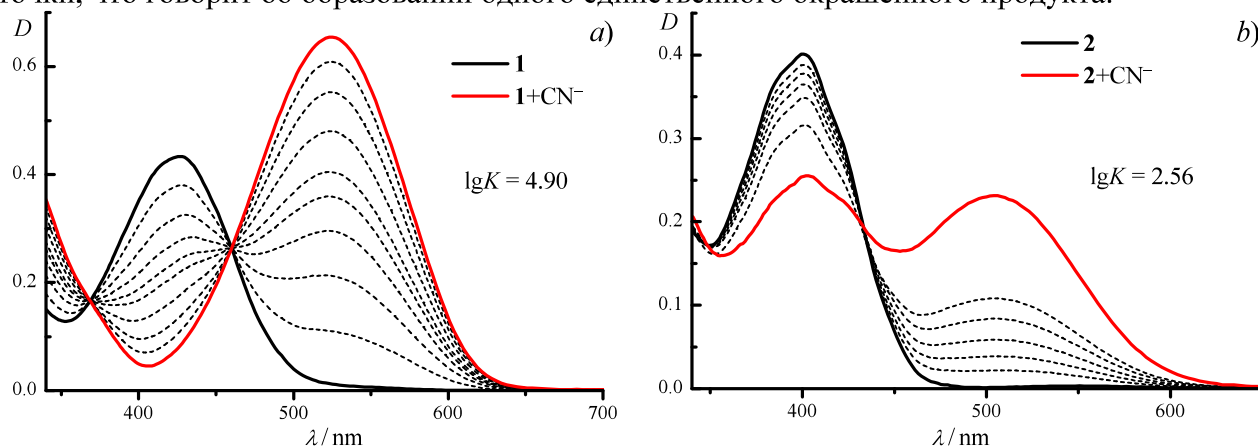


Рис. 1. Спектры поглощения систем 1–KCN (а) и 2–KCN (b) в MeCN (кювета 1 см): а)  $C(1) = 4.4 \times 10^{-5}$  М, концентрация KCN варьировалась в диапазоне  $0-4.7 \times 10^{-4}$  М; б)  $C(2) = 1 \times 10^{-4}$  М, концентрация KCN варьировалась в диапазоне  $0-0.003$  М.

В случае 1-гидроксиантрахинона (2) добавление KCN приводило к аналогичным спектральным изменениям. Установлено, что предполагаемый комплекс  $2 \cdot \text{CN}^-$  имеет намного более низкую устойчивость ( $\lg K = 2.56$ ), чем предполагаемый комплекс  $1 \cdot \text{CN}^-$  ( $\lg K = 4.90$ ). Это свидетельствует о существенном влиянии бензоиламиногруппы на процесс взаимодействия красителя 1 с  $\text{CN}^-$ .

На рис. 2 представлены основные структуры, выбранные для квантово-химического исследования.

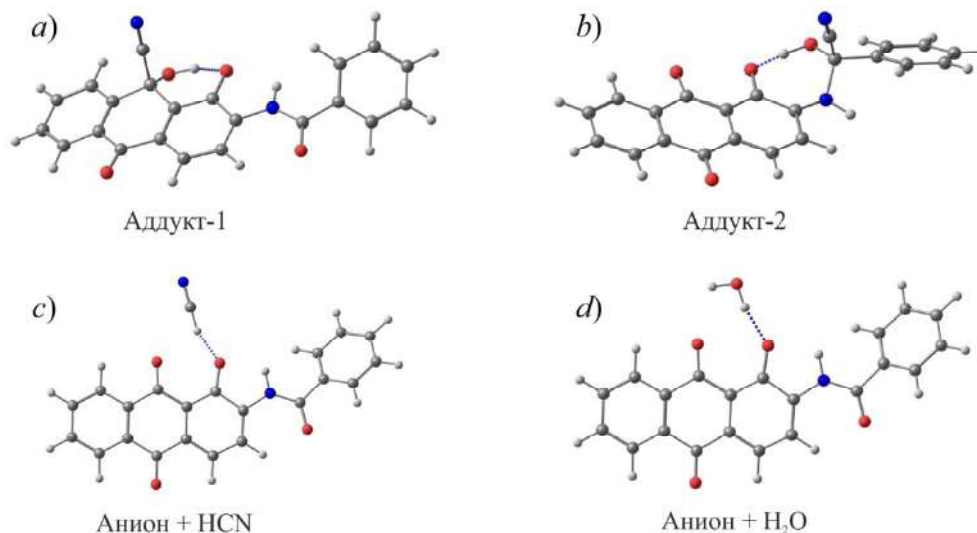


Рис. 2. Структуры, оптимизированные методом M06-2X/6-31+G(d,p)/SMD(MeCN).

Установлено, что Аддукт-2 (рис. 2b) по величине свободной энергии  $G^{\text{soln}}$  находится намного выше, чем Аддукт-1 и комплекс Анион+HCN (на 63.5 и 64.3 ккал/моль, соответственно). Наименьшее отклонение между наблюдаемой длиной волны электронного перехода  $S_0-S_1$  ( $\lambda_{\max} = 523$  нм, рис. 1а) и рассчитанной методом TD-DFT имеет место для гидратированного аниона (Анион+H<sub>2</sub>O, рис. 2d,  $\lambda_{\text{calc}} = 519$  нм).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-43-860005).

### Список литературы

- [1] E.N. Ushakov, S.P. Gromov, O.A. Fedorova, Yu.V. Pershina, M.V. Alfimov, F. Barigelletti, L. Flamigni, V. Balzani // J. Phys. Chem. A. 1999. V. 103. P. 11188–11193.

## Conformational energies from semiempirical and force field computational chemistry methods: fast results but hard-to-predict accuracy

**Minenkov Y.V.<sup>1</sup>, Sharapa D.I.<sup>2</sup>, Genaev A. M.<sup>3</sup>, Cavallo L.<sup>4</sup>**

<sup>1</sup> *Moscow Institute of Physics and Technology, Institutskiy Pereulok 9, Dolgoprudny, Moscow Region 141700, Russia (Yury.Minenkov@phystech.edu)*

<sup>2</sup> *Institute of Catalysis Research and Technology, Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Hermann-von-Helmholtz Platz 1, Eggenstein-Leopoldshafen, D-76344, Germany (Dmitry.Sharapa@kit.edu)*

<sup>3</sup> *Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry Academician Lavrent'ev Ave., 9, Novosibirsk 630090, Russian Federation (Genaev@nioch.nsc.ru)*

<sup>4</sup> *KAUST Catalysis Center (KCC), King Abdullah University of Science and Technology, Thuwal-23955-6900, Saudi Arabia (Luigi.Cavallo@kaust.edu.sa)*

### Introduction

Large flexible polyatomic organic and organometallic molecules are fine examples of important catalysts, fossil fuels, chemical agents and pharmaceuticals. Molecular modeling is today routinely undertaken to rationalize and forecast their physical properties and chemical/biological activity, and accounts for a significant fraction of the computational resources used worldwide. An intensive work in theory and software development stimulated by the progress in computer hardware yielded the methods providing accurate predictions in reasonable time as local coupled cluster schemes or contemporary density functional theory (DFT) approximations. However, these methods are only feasible for studying of the critical stationary points on the potential energy surface (PES), i.e. a few relevant minima and saddle points. An apparent paradox is that spotting such critical points implies exploration of wide regions of PES, a task that is prohibitively expensive for DFT and ab initio methods leading to the most severe problem in modern computational chemistry. Searching for the most energetically stable configuration ("conformational/isomer search") and selecting a representative set of energetically low-lying structures ("conformational/isomer sampling") are perfect illustrations of how challenging PES exploration is. The complexity of this problem is exponential with respect to the number of rotatable bonds,  $N$ , ( $O(M^N)$ ,  $M$  is the number of points along rotation of a single bond). Hence, in case each bond rotates by  $120^\circ$  as in  $sp^3 - sp^3$  carbon bond, systematic conformational search implies minimization of the energy function  $3^N$  times, which is a sensible amount as  $N$  often exceeds 20 for compounds of practical interest. Standard semiempirical and force field (FF) schemes are significantly faster than ab initio and DFT methods, and are intensively exploited for conformational search and sampling. However, their accuracy in reproducing of conformational energies has never been systematically tested.

### Results and discussion

First, we have tested a series of semiempirical PM6, PM6-D3, PM6-DH+, PM6-DH2, PM6-DH2X, PM6-D3H4, PM6-D3H4X and PM7 methods in reproducing relative M06/def2-tzvp//PBE-D3(BJ)/def2-svp conformational energies of 27 realistic-size complexes of 16 (Au, Cd, Cr, Hf, Hg, Ir, Pd, Pt, Rh, Ru, Sc, Ti, V, W, Y, Zr) different transition metals (TMs) related to catalysis.[1] An examination of conformational energies obtained from single-point (SP) energy evaluations on DFT optimized geometries disclosed significant deviations between PM6\*/PM7 and DFT approximations. The average Pearson correlation coefficients ( $\rho$ ) were in range 0.44 (PM7) – 0.68 (PM6D3H4) and average mean unsigned deviations were in range 3.1 (PM6D3H4) – 3.8 (PM7) kcal/mol. It implies a fundamental difference in PES. To get to the root of the problem, we matched fully optimized PM7 and respective DFT conformers. For many compounds, dissimilarities in PM7 and DFT conformational energies have been re-confirmed exhibiting themselves in unphysical coordination

of some atoms or functional groups (H, O) to TMs and chemical transformations/distortion of coordination center geometry in PM7 structures, see Figure 1.

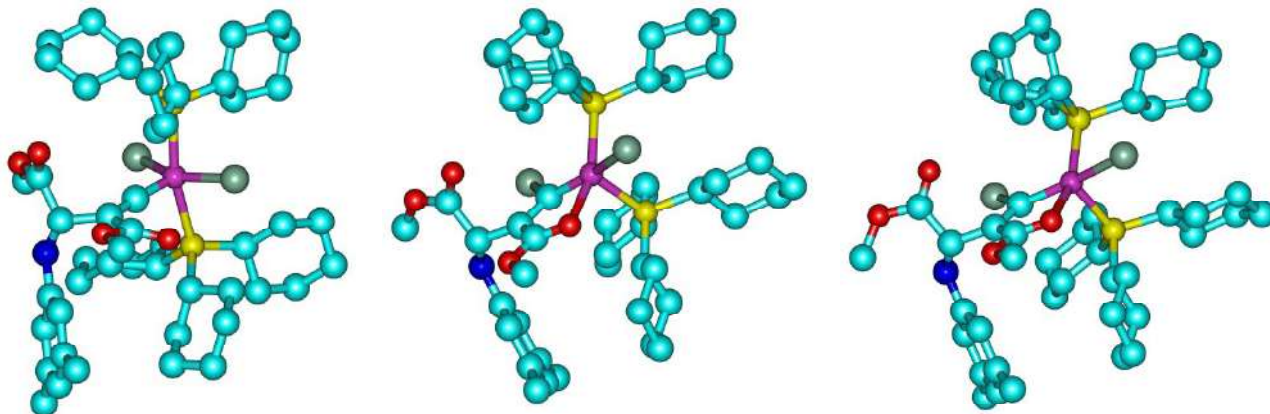


Fig. 1. Initial PBE-D3 conformer (left), the same conformer after PM7 optimization (middle), the PM7 structure after subsequent PBE-D3 optimization (right). Color coding: Ru (Orchid), Cl (Aquamarine), C (Turquoise), O (Red), P (Orange), N (Blue). All hydrogens are omitted for clarity.

A quick and dirty “hack” via geometry optimization with locked coordination center geometry resulted in only minor improvement in conformational energies. For these reasons, we cannot recommend the explored semiempirical approximations for out-of-the-box conformational search/sampling of organometallic species: careful calibration is always necessary.

To understand whether the documented failures can be ascribed only to difficult-to-deal-with transition metal atoms and contribute further in this field, we performed a systematic comparison of conformational energies of 37 important organic molecules obtained with an extended list of semiempirical methods and commercially used MMFF94 force field with their DLPNO-CCSD(T)/cc-pVTZ equivalents used as references.[2] All contemporary semiempirical methods (QM ( $\rho=0.95$ ), DFTB ( $\rho=0.92$ ), GFN-xTB ( $\rho=0.92$ ), GFN2-xTB ( $\rho=0.93$ )) dramatically surpass their canonical counterparts (MNDO ( $\rho=0.52$ ), AM1 ( $\rho=0.67$ ), RM1 ( $\rho=0.71$ ), PM3 ( $\rho=0.73$ ), PM6 ( $\rho=0.61$ ), PM7 ( $\rho=0.76$ )) resulting in more reliable conformational energies and spatial structures even though at higher computational costs. However, even for these methods unexpected failures have been revealed in this work. For instance, the deviation from DLPNO-CCSD(T)/cc-pVTZ energy differences between  $D_{3d}$  and  $D_2$  conformers of 18-crown-6 compound turned out to be -17.7 kcal/mol for MNDO, 11.5 kcal/mol for AM1, 11.4 kcal/mol for RM1, 11.8 kcal/mol for PM3, 35.1 kcal/mol for PM6, 23.9 kcal/mol for PM7, -1.2 kcal/mol for QM, 7.0 kcal/mol for DFTB3, 20.8 kcal/mol for GFN-xTB, 16.1 kcal/mol for GFN2-xTB. Inexpensive force field MMFF94 ( $\rho=0.92$ ) approximation groups with contemporary semiempirical methods in reproducing the correct order of conformational energies and their spatial structures meanwhile its absolute conformational energies are much worse, i.e. of canonical semiempirical methods quality.

### Concluding remarks

Our findings suggest the following two-step strategy for conformational search and sampling in flexible organic molecules. First, geometry optimization and pre-selection of the energetically low lying conformers is performed with the cheap MMFF94 force field approach to sample exhaustively the conformational space in short time. Second, the SP energies needed to obtain the conformational energies to build realistic Boltzmann distribution of conformers are calculated with modern semiempirical methods. A strategy for conformational search/sampling in flexible organometallic compounds is less clear, and implies the development of better FF or semiempirical methods.

### References

- [1] Y. Minenkov, D. I. Sharapa, and L. Cavallo // J. Chem. Theory Comput. 2018. V. 14. P. 3428–3439.  
D. I. Sharapa, A. Genaev, L. Cavallo and Y. Minenkov // ChemPhysChem. 2019. V. 20. P. 92–102.

## Квантово-химическое моделирование спектральных свойств красителя BODIPY с разными заместителями

Невидимов А.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *Институт Проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия  
(nevidimovsasha@yandex.ru)*

<sup>2</sup> *Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия*

В работе с помощью квантово-химического моделирования сделана попытка объяснить наблюдаемые экспериментально изменения спектральных свойств красителя 4,4-дифтор-4-бора-3а,4а-диаза-*s*-индацена (BODIPY) с разными электронодонорными и электроноакцепторными заместителями в положениях 3, 5 и 8 (Рис. 1) и разным внешним окружением.

### Введение

Органические молекулярные люминофоры являются перспективными объектами для проведения высокочувствительного химического анализа. Высокие коэффициенты поглощения и квантовые выходы люминесценции самих люминофоров позволяют определять сверхмалые количества не только этих люминофоров, но и веществ, обладающих низкими спектральными характеристиками, но способными изменять спектральные характеристики люминофора. Так производные **2-5** красителя BODIPY (Рис. 1) крайне чувствительны к изменению полярности среды [1], производные **3** и **5** также чувствительны к наличию ароматических соединений.



Рис. 1. Структурные формулы 5 соединений BODIPY: **1** – все  $R=H$ , **2** –  $R_1=NH_2$ , **3** –  $R_2=NH_2$ , **4** –  $R_1=R_4=NH_2$ , **5** –  $R_2=R_3=NH_2$ . Не указанные  $R-H$ .

Экспериментально установлено, что, будучи хорошо люминесцирующими в *n*-гексане и циклогексане, соединения **3** и **5** значительно ухудшают свои люминесцентные свойства при добавлении всего 1% бензола (толуола) и полностью тушатся при полной замене гексана на бензол, а в соединениях **2** и **4** люминесценция ухудшается пропорционально добавке, при том незначительно. Во всех соединениях с аминогруппой (**2-5**) люминесценция тушится в полярных растворителях, в то время как в соединении **1** тушения не происходит.

### Методика эксперимента

Геометрии исследуемых молекул в вакууме оптимизировали методом функционала электронной плотности (DFT, функционал B3LYP5, базис 6-311G\*\*) с последующим расчетом частот колебаний. Энергии электронных переходов методом нестационарной теории функционала электронной плотности (TD-DFT) с теми же функционалом и базисом. Вычисления проводили в программе FireFly (PC GAMESS) [2], для визуализации полученных геометрий и молекулярных орбиталей использовали программу VMD [3].

### Результаты и обсуждение

В качестве гипотезы для объяснения тушения люминесценции производных **2-5** рассмотрим возможность образования резонансных структур с переносом положительного

заряда с центрального атома N на атом N в аминогруппе. Наиболее выражено это должно происходить для соединений **2** и **4** (Рис. 2а). Для производных **3** и **5** формирование подобных структур возможно лишь в предположении наличия неспаренных электронов на атомах С.

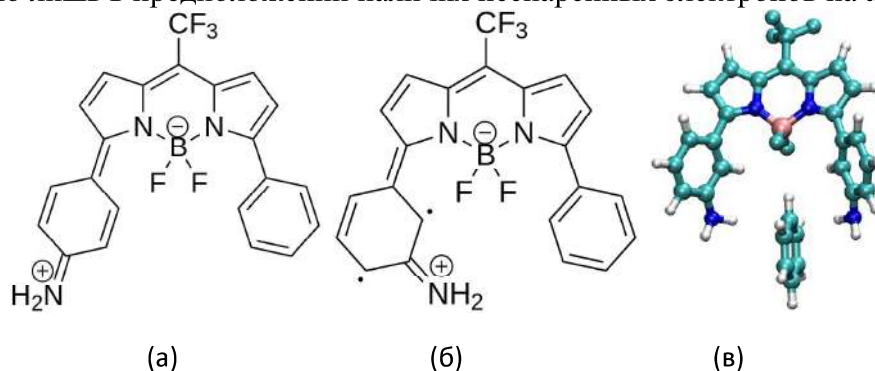


Рис. 2. Резонансные структуры соединений **2** (а) и **3** (б) с переносом заряда. Комплекс соединения **5** (в) с бензолом.

В неполярных алифатических растворителях (*n*-гексан, циклогексан) такие структуры должны быть нестабильными, поэтому тушения не происходит. Однако в полярной среде (например, ДМСО), разделенные в пространстве заряды могут быть стабилизированы положительными и отрицательными атомами молекул растворителя. Ароматические неполярные растворители (бензол, толуол) могут занимать промежуточное место между неполярными алифатическими и полярными растворителями, что объясняет небольшое падение люминесценции для соединений **2**, **4**, но не объясняет резкое тушение соединений **3**, **5**.

В результате проведенных расчетов соединений **1-5** было установлено следующее. В основном состоянии  $S_0$  все молекулы имеют практически одинаковое строение: бензольные кольца повернуты относительно плоскости BODIPY на угол 30-37°, заряды (по Малликену) атома N в аминогруппах равны -0.47 – -0.48. В возбужденном состоянии  $S_1$  заряды становятся меньшими по модулю: -0.16 для соединения **2** и -0.36 для соединения **3**.

Также установлено, что в возбужденном состоянии атомы С бензольного кольца в резонансной структуре (б) имеют значительную свободную валентность, особенно атом в положении 2 (0.246), как и атом N в аминогруппе (0.31). В возбужденном состоянии в резонансной структуре (а) таких величин свободных валентностей нет.

Объяснить влияние на спектральные свойства соединений **3** и **5** бензола и толуола можно образованием специфического межмолекулярного комплекса (Рис. 2в). Рассчитанная по результатам моделирования энергия комплекса оказалась равной 2.5-3 ккал/моль, что соответствует энергии слабой водородной связи. В образование комплекса вносят вклад взаимодействие атомов F с H атомом бензола и атомов H двух аминогрупп с углеродами бензола. Для соединений **2**, **4** вторая компонента отсутствует, потому что аминогруппа располагается далеко от бензола.

Работа выполнена по теме гос. задания (№0089-2019-0003) и при финансовой поддержке Российской Федерации (№074-02-2018-286).

### Список литературы

- [1] K.B. Petrushenko, I.K. Petrushenko, O.V. Petrova, L.N. Sobenina, I.A. Ushakov, V.A. Trofimov // Asian J. Org. Chem. 2017. V. 6. P. 852–861.  
 [2] Firefly Home page < <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>>  
 VMD Home page <<https://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/>>



## Квантово-химическое моделирование синтеза фторсодержащих конденсированных пиразолов взаимодействием {1-[5-(трифторметил)-1H-пиразол]-3-илиден}гидразина с ортоэфирами

Самигуллина З.С.<sup>1</sup>, Борисевич С.С.<sup>2</sup> Хурсан С.Л.<sup>2</sup>, Бургарт Я.В.<sup>3</sup>, Бажин Д.Н.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия  
(starwar82@yandex.ru)

<sup>2</sup> Уфимский институт химии УФИЦ РАН, Уфа, Россия

<sup>3</sup> Институт органической химии им. И.Я. Постовского УРО РАН, Екатеринбург, Россия

### Введение

Азотсодержащие гетероциклические соединения демонстрируют широкий спектр биологической активности, вследствие чего находят применение в медицинской химии, агрохимии и фармацевтике. В последнее время лидирующие позиции на рынке лекарственных и агрохимических препаратов занимают фторсодержащие конденсированные гетероциклы на основе пиразолов [1].

В настоящей работе было проведено теоретическое моделирование получения фторсодержащих конденсированных пиразолов взаимодействием {1-[5-(трифторметил)-1H-пиразол]-3-илиден}гидразина (*пиразол 1*) с рядом ортоэфиров. Ранее было показано [2], что эти реакции не всегда приводят к образованию конденсированных соединений, однако объяснить причину различного поведения участников реакций на основании одних только экспериментальных данных не представляется возможным. Настоящее исследование ставит перед собой цель помочь в решении этой проблемы.

### Методика эксперимента

Квантово-химическое моделирование проводили методом B3LYP/6-311+G(d,p), в рамках которого оценили термодинамические параметры исследуемых реакций с учетом их предполагаемого механизма [2] (схема 1).

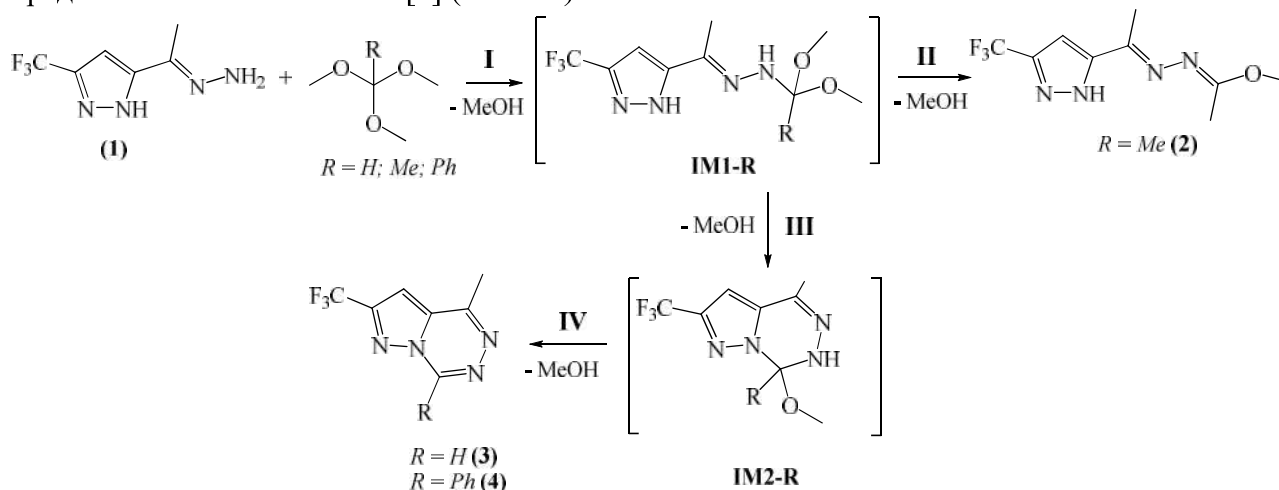


Схема 1. Синтез фторсодержащих гетероциклических соединений на основе пиразола 1

Для определения термодинамических параметров реакций использовали стандартные методики, основанные на законе Гесса.

### Результаты и обсуждение

Очевидно, что исходный пиразол 1 может существовать в различных изомерных формах, поэтому для выбора наиболее стабильного изомера (рис. 1), термодинамические

параметры которого использовали в дальнейших расчетах, провели конформационный анализ.

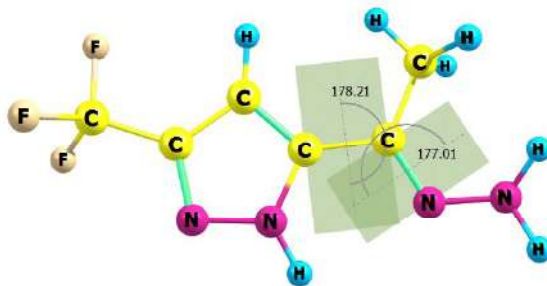


Рис. 1. Наиболее устойчивый изомер пиразола **1**

Предположительно, при взаимодействии пиразола **1** с метилирующими агентами могут образовываться интермедиаты общего строения **IM1-R** (схема 1). Для них возможно существование как минимум двух изомеров по двойной связи C=N. Согласно расчетам вне зависимости от природы заместителя в **IM1-R** *транс*-изомер более чем, на 5 кДж/моль выгоднее *цис*-изомера.

С учетом вышесказанного оценили термодинамические параметры реакций **I-IV**, представленных на схеме 1 (табл. 1):

Табл. 1. Термодинамические параметры исследуемых реакций, кДж/моль

R	<b>I</b>		<b>II</b>		<b>III</b>		<b>IV</b>	
	$\Delta_r H^\circ_{383}$	$\Delta_r G^\circ_{383}$	$\Delta_r H^\circ_{383}$	$\Delta_r G^\circ_{383}$	$\Delta_r H^\circ_{383}$	$\Delta_r G^\circ_{383}$	$\Delta_r H^\circ_{383}$	$\Delta_r G^\circ_{383}$
H	10,7	11,1			-7,9	-58,0	2,4	-51,4
Me	0,2	-0,5	-27,8	-103,5				
Ph	12,9	6,6			-10,2	-53,8	-22,2	-92,7

Согласно квантово-химическим расчетам реакция образования интермедиата **IM1-R** может протекать самопроизвольно для метильного заместителя, при использовании ортоэфиров с двумя другими заместителями свободная энергия Гиббса – величина положительная и самопроизвольно этот процесс неосуществим. Другие рассмотренные реакции в условиях эксперимента способны протекать самопроизвольно, причем легче всего с термодинамической точки зрения протекает образование продукта **2**. Для конденсированных производных пиразола наличие фенильного заместителя (продукт **4**) предпочтительнее, чем отсутствие заместителей (продукт **3**).

### Список литературы

- [1] Ansari, A. Ali, M. Asif, M. Shamsuzzaman // New J. Chem. 2017. V. 41. P. 16–41.  
 [2] Д.Н. Бажин, Ю.С. Кудякова, А.Я. Оноприенко, П.А. Слепухин, Я.В. Бургарт, В.И. Салоутин // Химия гетероциклических соединений. 2017. Т. 53(12). С. 1324–1329.

## Квантово-химические расчеты влияния конформации этиленовых групп на спиновое состояние Fe(III) в катионных комплексах saltrien-типа

Спицына Н.Г.,<sup>1</sup> Благов М.Н.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия  
(e-mail: spitsina@icp.ac.ru)

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,  
Москва, Россия (e-mail: max-blagov@mail.ru)

Синтезирована соль на основе магнитоактивного комплекса Fe(III) saltrien-типа [Fe(3-OMe-Sal<sub>2</sub>-trien)]NO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O (**1**), с привлечением методов квантово-химических расчетов предложен возможный механизм спин-кроссовер перехода. По данным рентгеноструктурного анализа для **1** при 293К методом функционала плотности оптимизированы структуры катиона [Fe(3-OMe-Sal<sub>2</sub>-trien)]<sup>+</sup> и фрагмента H<sub>2</sub>O ··· [Fe(3-OMe-Sal<sub>2</sub>-trien)]<sup>+</sup> ··· NO<sub>3</sub><sup>-</sup> для высокоспинового (S=5/2) и низкоспинового (S=1/2) состояний Fe(III). На основе квантово-химических расчетов и анализа базы структурных данных CCDC впервые выделено 3 типа конформаций этановых мостиков (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) для катионов Fe(III) saltrien-типа, определяющих магнитное состояние Fe(III).

Комплексы переходных металлов с 3d<sup>4</sup>-3d<sup>7</sup> электронной конфигурацией способны проявлять спин-кроссовер переход (СКП) под воздействием внешних факторов, таких как изменение температуры и давления, воздействие электромагнитного излучения (LIESST-эффект) и т.д. В случае Fe(III) (d<sup>5</sup>) при СКП спиновое состояние изменяется: S=1/2 ↔ S=5/2. Переход электронов с t<sub>2g</sub> на e<sub>g</sub> орбиталь или наоборот оказывает большое воздействие на свойства данного комплекса, при этом изменяется магнитный момент, цвет образца, длины координационных связей. Данные соединения привлекают интерес исследователей, поскольку появляется возможность управления спиновым состоянием иона металла, что открывает широкий горизонт их практического применения в качестве материала для современной электронной техники (сенсоры, дисплеи, магнитные переключатели), стремящейся к миниатюризации и быстрдействию. Комплексы Fe(III) с основаниями Шиффа saltrien-типа (продукт конденсации триэтилететрамина и соответствующего R-салицилальдегида) с координацией N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (Рис. 1) хорошо зарекомендовали себя в качестве спин-переходных соединений [1].

В данной работе получена соль [Fe<sup>III</sup>(3-OMe-sal<sub>2</sub>-trien)]NO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O (**1**), по методике, описанной ранее [2]. По данным РСА при 120К и 293К была установлена кристаллическая и молекулярная структура **1**. Ион Fe(III) в катионе [Fe(3-OMe-sal<sub>2</sub>-trien)]<sup>+</sup> находится в низкоспиновом состоянии, о чем свидетельствуют короткие связи Fe-N и Fe-O в центральном октаэдре FeO<sub>2</sub>N<sub>6</sub> (Рис. 1) и малое отклонение углов в октаэдре от 180° [углы O-Fe-N 174.02(6) и 174.72(6) °].

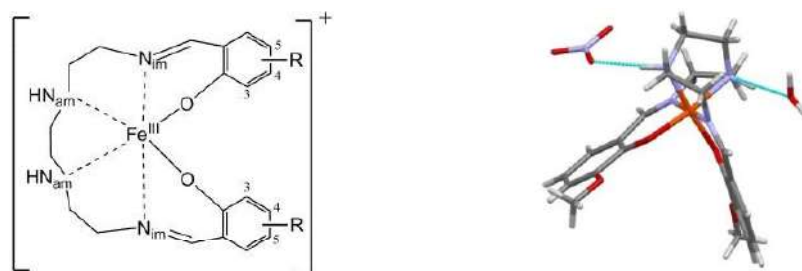


Рис. 1. Структурная формула [Fe<sup>III</sup>(R-sal<sub>2</sub>-trien)]<sup>+</sup>, где R - заместитель в ароматическом кольце (слева) и фрагмент H<sub>2</sub>O ··· [Fe(3-OMe-L)]<sup>+</sup> ··· NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (**2**) при 293К в структуре [Fe<sup>III</sup>(3-OMe-sal<sub>2</sub>-trien)]NO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O (справа).

Исследования магнитных свойств методом гамма-резонансной спектроскопии и SQUID магнитометрии в температурном диапазоне 5-300К показали, что Fe(III) в комплексе **1** находится в низкоспиновом (НС) состоянии ( $S=1/2$ ,  $g = 2$ ), СКП носит затяжной характер. Наблюдается переход из Fe( $S=1/2$ ) в Fe( $S=5/2$ ) при температуре  $T>300$ К. Температура перехода, определенная из экспоненциальной экстраполяции, составляет примерно 1000К.

В результате квантово-химических расчетов в программном пакете Gaussian09 (B3LYP/6-311++G(d,p)) впервые выделено 6 энергетических состояний  $[\text{Fe}(\text{Sal}_2\text{-trien})_2]^+$  с различной ориентацией  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  групп. Данные состояния были классифицированы по положению этиленовых мостиков в три класса: **I** (все три цикла имеют одинаковый знак), **II** (знак среднего цикла  $\text{Fe}(\text{N}_{\text{am}}\text{H})_2(\text{CH}_2)_2$  отличается от знака крайних циклов), **III** «смешанная» (один крайний цикл и два оставшихся различаются по знаку между собой Рис. 2). Более подробно материал представлен в статье [3].

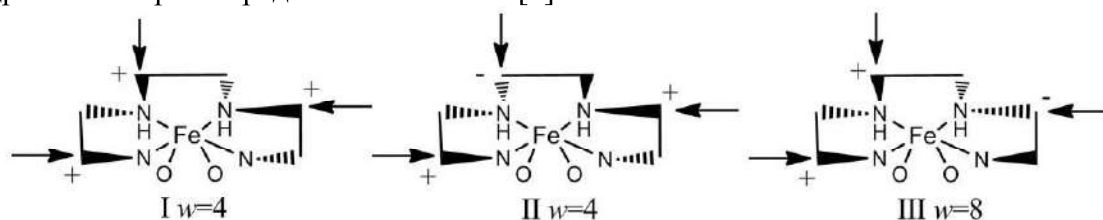


Рис. 2. Конформации этановых мостиков в катионах Fe(III) saltrien-типа, где: + - атом С над плоскостью 5-ти членного цикла  $\text{FeN}_2\text{C}_2$ ; - - атом углерода под плоскостью 5-ти членного цикла  $\text{FeN}_2\text{C}_2$ ;  $w$  - статистический вес с учетом оптических изомеров.

Для катиона  $[\text{Fe}(\text{Sal}_2\text{-trien})]^+$  с различными ориентациями этиленовых групп ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ) выполнены квантово-химические расчеты в теории функционала плотности. В ходе работы впервые установлено, что СКП в катионах Fe(III) saltrien-типа происходит с изменением конформаций этановых мостиков (рис. 2), что согласно расчетам приводит к выигрышу в энергии. Было показано, что конформационное состояние катиона имеет прямую взаимосвязь с магнитным состоянием Fe(III). Данная особенность структурной перестройки лиганда в катионных Fe(III) комплексах saltrien-типа может быть использована для объяснения затяжного характера СКП.

Полученные данные могут быть полезны для развития молекулярного дизайна лигандов с целью получения новых спин-кроссовер комплексов.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № гос. регистрации 0089-2019-0011. При выполнении работы использовалась приборная база ЦКП и вычислительного центра ИПХФ РАН.

### Список литературы

- [1] Spin-Crossover Materials: Properties and Applications. Ed. Halcrow, M. A. John Wiley & Sons, Ltd.: Oxford, UK. 2013.  
 [2] M. F. Tweedle and L. J. Wilson // *J. Am. Chem. Soc.* 1978. 98:16. P.4824–4834.  
 [3] M.A. Blagov, V.B. Krapivin, S.V. Simonov, N.G. Spitsyna // *Dalton Transactions*. 2018. №47. p. 16040–16043.

## Квантово-химическое моделирование строения молекулярных комплексов нитропроизводных 9,10-фенантренина с антраценом

**Рябов М.А., Линко Р.В., Страшнов П.В.**

Российский университет дружбы народов, Москва, Россия (ryabov-ma@rudn.ru)

Выполнено квантово-химическое моделирование строения молекулярных комплексов ряда нитропроизводных 9,10-фенантренина с антраценом. Определены энергии образования комплексов, величины переноса заряда с донора на акцептор, энергии ВЗМО и НСМО. Установлено соответствие между длинами волн длинноволновых полос, рассчитанных и экспериментальных ЭСП.

### Введение



Исследованы молекулярные комплексы молекул I – IX с донорной молекулой антрацена (an): I-an – IX-an.

### Методика эксперимента

Расчеты электронной структуры молекул комплексов проводили в рамках приближения теории функционала плотности (DFT) с использованием гибридного трехпараметрического обменного функционала Беке с корреляционным функционалом Ли-Янга-Парра (B3LYP) и базисного набора def2-SV(P). Коррекцию суперпозиции базисного набора проводили методом Бойса-Бернарди. Все расчеты выполняли с учетом дисперсионной поправки Гримме D4. Все вычисления проводились средствами программного комплекса Firefly 8.2.G [1]. Электронные спектры поглощения (ЭСП) комплексов соединений I – IX с антраценом в дихлорметане получены на спектрофотометре Varian Cary 50 Scan.

### Результаты и обсуждение

В настоящей работе рассчитаны энергии образования молекулярных комплексов  $\Delta E_f$  (кДж/моль), где, например,  $\Delta E_f(I-an) = E_{tot}(I) + E_{tot}(an) - E_{tot}(I-an)$ , величина переноса заряда с донора на акцептор  $q$  ( $e^-$ ), рассчитанная с использованием естественных связывающих орбиталей (NBO), средние расстояния между плоскостями донора и акцептора  $R$  (Å), энергии высших занятых молекулярных орбиталей  $E_{ВЗМО}$  и низших свободных молекулярных орбиталей  $E_{НСМО}$  (эВ), разности энергий  $\Delta E_{МО} = E_{НСМО} - E_{ВЗМО}$  (эВ). Рассчитаны длины волн  $\lambda$  (нм), соответствующие разности  $\Delta E_{МО}$ , а также экспериментально найдены длины волн длинноволновых полос (ДП)  $\lambda_{max}$  (нм) в электронных спектрах поглощения (ЭСП) молекулярных комплексов в растворах дихлорметана. Результаты расчетов даны на рис. 1 и в табл. 1.

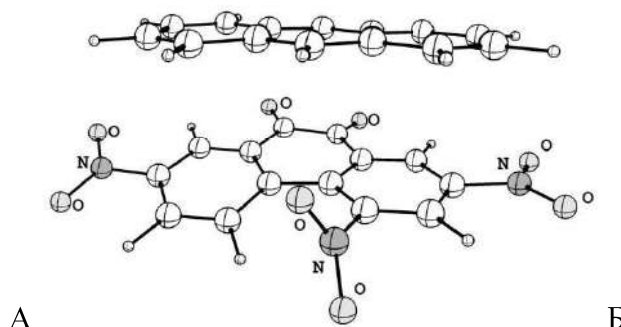
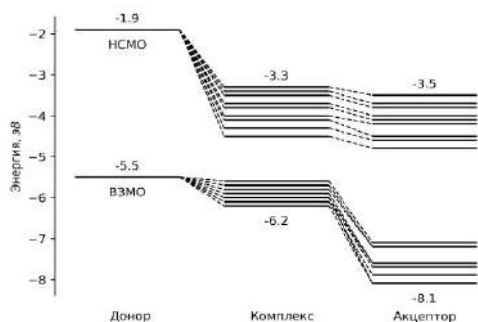


Рис. 1. Диаграмма энергий ВЗМО и НСМО для комплексов молекул **I - IX** с антраценом (А) и молекулярное строение комплекса **VII-an** (Б).

Табл. 1. Результаты расчетов молекулярных комплексов

Молекула	$\Delta E_f$	$q$	$R$	$E_{ВЗМО}$	$E_{НСМО}$	$\Delta E_{МО}$	$\lambda$	$\lambda_{max}$
<b>an</b>				-5,5	-1,9	3,6		
<b>I</b>				-7,2	-3,7	3,5		
<b>I-an</b>	71,4	0,044	3,31	-5,7	-3,4	2,3	526	515
<b>II</b>				-7,2	-3,8	3,4		
<b>II-an</b>	70,3	0,038	3,26	-5,8	-3,5	2,3	550	
<b>III</b>				-7,1	-3,5	3,6		
<b>III-an</b>	67,0	0,049	3,40	-5,6	-3,3	2,3	528	510
<b>IV</b>				-7,6	-4,0	3,6		
<b>IV-an</b>	77,1	0,077	3,35	-5,9	-3,7	2,2	570	562
<b>V</b>				-7,6	-4,1	3,5		
<b>V-an</b>	83,0	0,075	3,30	-6,0	-3,8	2,2	565	570
<b>VI</b>				-7,7	-4,3	3,4		
<b>VI-an</b>	72,0	0,034	3,37	-6,0	-4,0	2,0	630	595
<b>VII</b>				-7,9	-4,5	3,4		
<b>VII-an</b>	91,1	0,091	3,32	-6,1	-4,1	2,0	632	625
<b>VIII</b>				-7,9	-4,6	3,3		
<b>VIII-an</b>	82,3	0,046	3,31	-6,1	-4,3	1,8	675	658
<b>IX</b>				-8,1	-4,8	3,3		
<b>IX-an</b>	96,4	0,077	3,25	-6,2	-4,5	1,7	721	

Из табл. 1 видно, что энергии образования молекулярных комплексов  $\Delta E_f$  увеличиваются с увеличением числа нитрогрупп от 67,0 до 96,4 кДж/моль. Величины переноса заряда находятся в пределах от 0,034 до 0,091 электрона, а средние расстояния между плоскостями донора и акцептора – в пределах от 3,40 до 3,25 Å. Энергии  $E_{ВЗМО}$  и  $E_{НСМО}$  закономерно изменяются в рядах комплексов (см. рис. 1). При этом разность этих энергий  $\Delta E_{МО}$  уменьшается с увеличением число нитрогрупп, составляя 2,3 эВ для комплексов мононитропроизводных, 2,0-2,2 эВ для динитронитропроизводных, 1,8-2,0 эВ для тринитронитропроизводных и 1,7 эВ для тетранитронитропроизводного. Естественно, что рассчитанные на основе этих разностей длины волн  $\lambda$  (нм) увеличиваются с увеличением число нитрогрупп от 526 до 721 нм. При этом эти значения  $\lambda$  удовлетворительно согласуются с величинами длин волн  $\lambda_{max}$  ДП в экспериментальных ЭСП комплексов в дихлорметане.

Следует отметить, что на свойства комплексов влияет не только число нитрогрупп в акцепторе, но и их положение. Так введение нитрогрупп в положения 3 и 6 молекулы 9,10-фенантренина (соединения **II-an**, **VI-an**, **VIII-an**) приводит к уменьшению энергий образования комплексов  $\Delta E_f$ , к уменьшению величин переноса заряда  $q$ , к уменьшению величины  $\Delta E_{МО}$  и соответственно к увеличению рассчитанной длины волны  $\lambda$ , по сравнению с комплексами, содержащими такое же число нитрогрупп в других положениях.

### Список литературы

[1] Alex A. Granovsky, Firefly version 8, www <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>

## Секция 4. "Квантово-химические расчеты и экспериментальные данные в исследовании электрохимических процессов"

### Квантово-химическое моделирование анодных материалов на основе кремния для литий-ионных источников тока

**Зюбин А.С., Зюбина Т.С., Добровольский Ю.А.**

*Институт Проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия (zyubin@icp.ac.ru)*

#### Введение

Литий-ионные аккумуляторы являются наиболее перспективными на сегодняшний день для использования в портативной электронике, переносных электроинструментах, электрических транспортных средствах и т.д. [1], однако их возможности далеко не исчерпаны. В первую очередь это касается увеличения емкости отрицательного электрода по отношению к ионам лития. В большинстве случаев материалом для отрицательных электродов в них является графит, однако емкость такой системы невелика. По сравнению с углеродом кристаллический Si способен впитать в 10 раз большее количество лития, однако это ведет к глубоким структурным изменениям, резкому увеличению объема и разрушению анода [2]. Одно из возможных решений проблемы - поиск некристаллических форм, способных сохраняться в процессе литирования - делитирования, состоящих из наночастиц, тонких пленок, полых структур и т.п. [3-5]. Другая возможность - использование армирующих элементов, прочно удерживающих кластеры кремния и не разрушающихся литием. Здесь предпочтительны квазиодномерные материалы на основе наночастиц кремния. Они могут обеспечить значительное объемное расширение кремния и уменьшить путь миграции лития в объеме из-за небольших осевых размеров. Кроме того, в ряде случаев они обеспечивают улучшенный перенос электронов. Изучению некоторых армирующих элементов и взаимодействию с ними лития и посвящена данная работа.

#### Методика расчетов

В данной работе для моделирования объема и поверхностей твердых тел применен подход с использованием периодических граничных условий. Для выполнения модельных расчетов использован программный комплекс VASP [6], в качестве базиса применены проектированные плоские волны PAW [7] с соответствующим псевдопотенциалом, и функционал PBE [8]. Предел по энергии ( $E_c$ ), определяющий полноту базисного набора, был принят равным 400 эВ. Для моделирования в рамках неэмпирической молекулярной динамики MD-VASP используются те же алгоритмы, что и при обычной оптимизации структур, но с более грубыми критериями точности расчета ( $E_c = 200$  эВ,  $\text{prec}=\text{low}$ ). На начальном этапе производился разогрев системы до заданной температуры (как правило, 400 К), затем установление равновесия с термостатом Нозе при заданной температуре, затем охлаждение до 10 К и оптимизация структуры при обычной точности.

#### Результаты и обсуждение

Согласно полученным результатам, углеродные нанотрубки слабо удерживают кремний и малоперспективны для его армирования. Энергетически гораздо более выгодно формирование стержней из кремния, внутренняя часть которых близка по строению к кристаллу, а грани соответствуют его редуцированной поверхности. Уже при наличии вокруг оси всего двух слоев кремния ( $L=2$ , диаметр 12.5 Å) величина энергии разделения на атомы  $\text{De}/n(\text{Si})$  для стержня оказывается достаточно высокой (4.14 эВ), а при увеличении количества слоев до  $L=3$  и  $L=4$  с диаметром  $\sim 19$  и 26 Å она возрастает до 4.28-4.35 эВ и при

дальнейшем увеличении диаметра стремится к соответствующему значению для кристалла, 4.57 эВ, что оказывается выше, чем у изолированных полиэдрических кластеров Si близкого диаметра. Кроме того, ширина запрещенной зоны у них близка к нулю, и их электронная проводимость должна быть лучше, чем у кристаллов кремния. В отличие от нанотрубок, поверхность SiC прочно удерживает кремний, образующий на ней рыхлый слой. Низкую проводимость карбида кремния можно существенно повысить с помощью допирования.

Для моделирования взаимодействия с литием был использован стержень с  $L=3$ . В качестве начальной системы была взята структура с соотношением  $Li/Si = 1$ , в которой атомы металла хаотично размещены между атомами кремния. В результате оптимизации получается неупорядоченная структура с приближенно равномерным распределением атомов металла по объему, при этом диаметр сечения возрастает примерно в полтора раза. Если окружить эту систему таким количеством атомов лития, которое увеличивает соотношение  $Li/Si$  до двух (имитация литирования) и провести соответствующую процедуру, то расположенные первоначально на периферии системы атомы металла перераспределяются по объему. Аналогичная картина получается и при соотношении  $Li/Si = 3$ , при этом поперечный размер стержня увеличивается примерно вдвое, а величина  $De/n(Li)$  (удельная энергия удаления атомов лития) монотонно снижается. При последовательном извлечении части атомов лития из наружного слоя стержня (делитировании) и проведении "отжига" происходит выравнивание распределения атомов металла по объему, снижение поперечного размера стержня и возрастание значения  $De/n(Li)$ . Эта тенденция сохраняется до снижения соотношения  $Li/Si = 1$ . При более низких концентрациях лития его извлечение из стержня постепенно осложняется. Так, при удалении 1/4 атомов лития из внешнего слоя системы  $L3$  при соотношении  $Li/Si = 1/1$  его распределение по объему выравнивается даже при 400 К примерно за 5 пикосекунд. Аналогичное перераспределение атомов лития с выходом их в приповерхностный слой реализуется и при соотношениях  $Li/Si = 4/8$  и  $3/8$ , но при более низких концентрациях атомы металла остаются преимущественно во внутренней области стержня. При полном удалении лития и отжиге при 600 К квазикристаллическая структура стержня не восстанавливается, его строение остается аморфным. Поэтому в процессе циклирования высока вероятность искажения формы стержней и их агломерация.

При моделировании внедрения лития в слой кремния, нанесенный на поверхность карбида кремния найдено, что поглощение лития кремнием энергетически более выгодно, чем формирование слоя металла на его поверхности, но по мере увеличения концентрации лития энергетическая разница снижается, т.е. внедрение становится все менее энергетически выгодным. Уже при соотношении  $Li/Si = 1/1$  атомы кремния не образуют сплошной сетки, а разделяются на отдельные кластеры преимущественно в виде цепочек. При дальнейшем увеличении доли лития кремний в поглощающем слое разделяется на не связанные между собой небольшие фрагменты и даже отдельные атомы, а толщина слоя при соотношении  $Li/Si = 3/1$  увеличивается втрое. При извлечении лития из слоя  $Li/Si$  на подложке карбида кремния композит не разрушается, выступающие при удалении лития над поверхностью кластеры кремния уходят в объем. При соотношении  $Li/Si > 0.5$  литий легко удаляется из композита: при выведении лития из верхнего слоя оставшиеся атомы равномерно распределяются по объему даже при низкой температуре отжига (400 К) за время, не превышающее 10 пикосекунд. При соотношении  $Li/Si = 0.5$  переход атомов металла из нижних слоев в верхние затруднен, но все же возможен. При более низкой концентрации ( $Li/Si = 0.25$ ) распределение металла в кремнии становится существенно неоднородным, а его переход в верхние слои возможен лишь при значительном увеличении температуры отжига (до 900 К). Отсюда следует, что при использовании таких композитов в качестве анодных материалов соотношение  $Li/Si$  не следует снижать до величины менее 0.5.

### Список литературы

- [1] B.Kang, G.Ceder // Nature. 2009. V. 458. P. 190-193.
- [2] H.Zhang, P.V.Braun // Nano Lett. 2012. V. 12. P. 2778-2783.



- [3] C.J. Yu, X. Li, T. Ma, J. Rong, R. Zhang et al. //Adv. Energy. Mater. 2012. V. 2. P. 68.
- [4] H. Ma, F.Y. Cheng, J. Chen, J.-Z.Zhao, C.-S.Li et al. //Adv. Mater. 2007. V. 19. P. 4067.
- [5] T. Song, J.L. Xia, J.H. Lee, D.H. Lee, M.-S.Kwon et al. // Nano Lett. 2010. V. 10. P. 1710.
- [6] G.Kresse, J.Hafner // Phys. Rev. B. 1993. V.47. P. 558.
- [7] G.Kresse, D.Joubert // Phys. Rev. B. 1999. V. 59. P. 1758.
- [8] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Phys. Rev. Letters. 1996. V.77. P.3865.

## **Molecular Modelling of Electron Transfer in Nanoscale: New Insights and Old Challenges**

**Nazmutdinov R.R., Shermukhamedov S.A., Bronshtein M.D., Zinkicheva T.T., Glukhov D.V.**

*Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia (nazmutdi@mail.ru)*

Modelling heterogeneous electron transfer (ET) reactions in condensed media at a microscopic level still remains a complicated and challenging issue. First of all, one has to deal with non-equilibrium solvation (which may contribute significantly to the activation barrier), as well as to separate quantum modes of solvent. Orbital overlap is another important feature to be addressed, as it results in different kinetic regimes (adiabatic, intermediate and non-adiabatic). Finally, the local environment of reactants (products) is crucial to describe in a proper way, because it affects the distance of the closest approach at the elementary act of charge transfer. Nowadays the basic physical principles of ET processes are well understood in the framework of the classical Marcus [1] and modern quantum mechanical theories [2-5]. Computational and quantum chemistry plays, on the other hand, an important role to bridge a gap between theory and experiment (see, for example, Refs. [6-8]). In this communication we are focused on some redox processes occurring at electrified interfaces and complicated by effects of nano confinement.

We report new computational data on outer sphere ET across a carbon nanotube (CNT)/electrolyte solution interface, when a reactant is located both outside (Fig.1a) and inside (Fig.1b) the nanotube. It is demonstrated that intercalation (Fig.1a) results in increasing the reactivity of semi-conducting carbon nanotubes in ET reactions. Increasing the ET rate for a model  $\text{Fe}^{3+/2+}$  redox-couple inside CNTs with decrease of their diameter is predicted as well. Some aspects of electron transfer through a tunnel junction (gating effect on molecular conductivity and the medium influence on voltamperic characteristics, Fig. 2a) are investigated on the basis of a quantum mechanical theory. At last, some results on the modeling of bridge-assisted ET vs direct ET are presented and thoroughly discussed.

It is argued that the current level of molecular modeling is not enough to provide quantitatively reliable data on the ET rate constants. That is why emphasis is put on predictions of qualitatively interesting features (catalysis, inhibition, nanosize and medium effects) which can be compared with experimental trends.

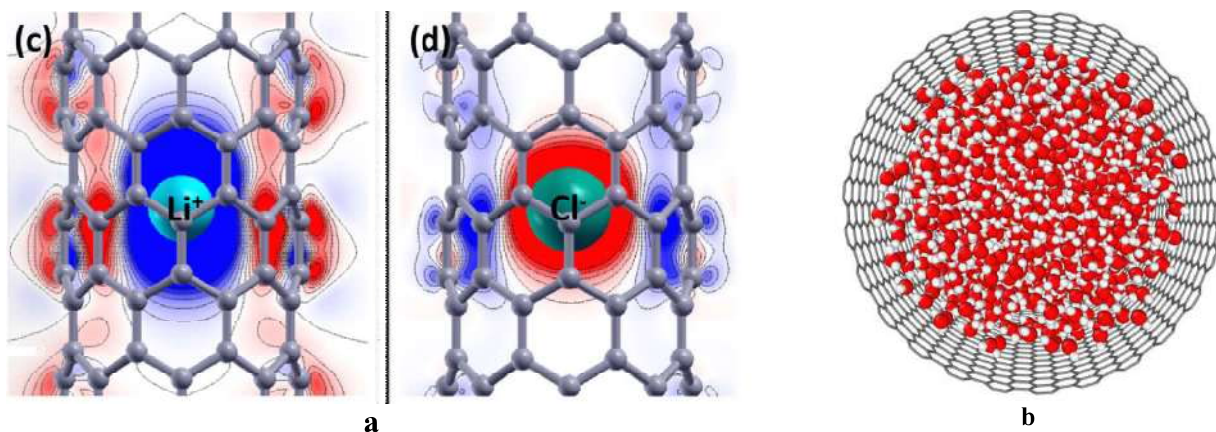


Fig.1. Charge distribution in the (8,0) SWCNT after the insertion of  $\text{Li}^+$  and  $\text{Cl}^-$  ions (a); Snapshot of water molecules inside a (22, 22) SWCNT (b). The results obtained from DFT calculations (a) and MD simulations (b).

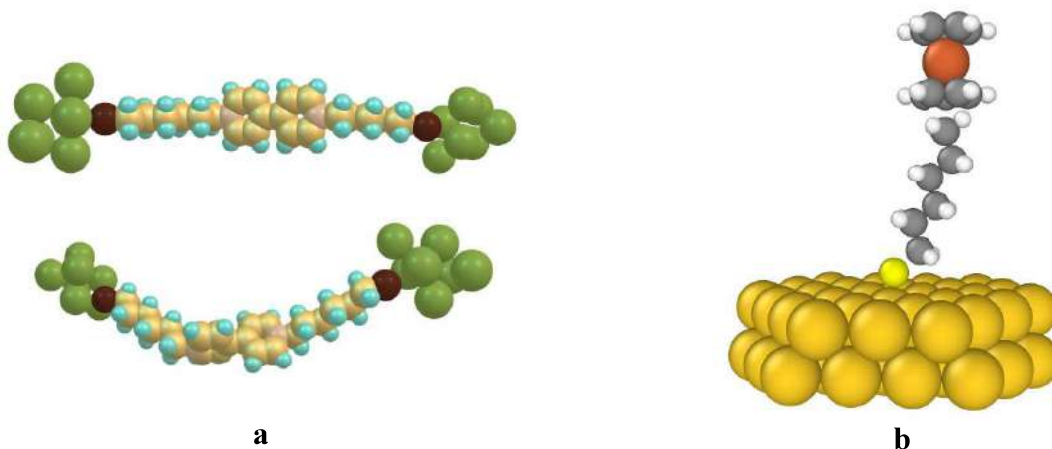


Fig.2. Optimized structure of a viologen molecule located in a tunnel junction (two different conformations, a); sketch of a  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$  in contact with an alkanethiol molecule adsorbed at the  $\text{Au}(111)$  surface (b). The results obtained from DFT calculations

This work was supported in part by the RFBR (project № 17-03-00619a).

### Literature

- [1] R.A. Marcus. // J. Phys. Chem. 1956. V. 24. P. 966-978. *Ibid.*, 1965. V. 43. P. 679-701.
- [2] Р.Р. Догондзе, А.М. Кузнецов. *Итоги науки и техники. Сер. Физ. химия*, т.26, ВИНТИ, Москва, 1973; *Ibid.*, *Сер. Кинетика и катализ*, т.5, 1978.
- [3] А.М. Kuznetsov. *Charge Transfer in Physics, Chemistry and Biology: the Physical Mechanism of Elementary Processes and Introduction to the Theory*, Gordon & Breach, Reading, 1995.
- [4] А.М. Kuznetsov, J. Ulstrup. *Electron Transfer in Chemistry and Biology*, J. Wiley & Sons Ltd., Chichester, 1999.
- [5] W. Schmickler, E. Santos. *Interfacial Electrochemistry* (2<sup>nd</sup> Edition), Springer, Berlin, 2010.
- [6] L.M.C. Pinto, E. Spohr, P. Quaino, E. Santos, W. Schmickler. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013. V. 52. P. 7883-7885.
- [7] V.A. Nikitina, S.A. Kislenco, R.R. Nazmutdinov, M.D. Bronshtein, G.A. Tsirlina. // *J. Phys. Chem. C.* 2014. V. 118. P. 6151-6154.
- [8] R.R. Nazmutdinov, M. D. Bronshtein, T. T. Zinkicheva, D. V. Glukhov. // *Int. J. Quantum Chem.* 116 (2016) V.116. P.189-201.

## **Влияние дефектов базальной поверхности графена на скорость гетерогенного переноса электрона**

**Кисленко В.А.<sup>1,2</sup>, Кисленко С.А.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Долгопрудный, Россия*

<sup>2</sup> *Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия*

### **Введение**

Исследования гетерогенного переноса электрона на поверхности графена особенно актуальны в последние годы в силу перспектив использования данного материала в электрохимических накопителях энергии. Внимание к электрокаталитическим свойствам дефектов в графене подогревается новыми экспериментальными данными, показывающими ускоренный перенос электрона на различного рода дефектах. Это дает принципиальную возможность уйти от применения дорогостоящих катализаторов.

С фундаментальной точки зрения актуальность проекта объясняется нетривиальными электронными свойствами графена, которые при этом подвергаются сильным изменениям в присутствии дефектов. В литературе представлены лишь качественные объяснения роли дефектов в электрохимическом отклике графенов. Экспериментальные методы измерения пространственного распределения плотности гетерогенного тока по поверхности, такие как сканирующая электрохимическая микроскопия, все еще обладают недостаточным пространственным разрешением для изучения электрокаталитических свойств отдельных точечных дефектов поверхности. В этой связи особую актуальность приобретает компьютерное моделирование на базе квантово-химических расчетов.

### **Методика эксперимента**

Электронная структура графена исследовалась методом теории функционала плотности в базисе плоских волн с использованием программного пакета VASP. Анализ кинетики переноса электрона на поверхности дефектного графена был проведен в рамках теории Геришера-Маркуса [1], которая позволяет учесть изменения в плотности электронных состояний, вызванные присутствием дефектов. Кроме того, был учтен эффект квантовой емкости [2], приводящий к существенному смещению уровня Ферми в графене относительно его зонной структуры при контакте с электролитом.

### **Результаты и обсуждение**

В данной работе была исследована реакция гетерогенного переноса электрона для следующего набора дефектов: единичная и двойные вакансии, дефект Стоуна-Уэльса, дефект замещения атома С на N, наличие эпоксидной (-O-) и гидроксильной (-OH) функциональных групп. Выбор данных дефектов определяется тем, что их наличие приводит к возникновению локальных электронных состояний вблизи уровня Ферми [3-5], обеспечивающих наибольший вклад в кинетику гетерогенного переноса электрона. Ускоренный перенос электрона на вакансиях в графене по сравнению с бездефектной поверхностью показан экспериментально [6].

Для вышеуказанного набора дефектов были выполнены DFT расчеты плотности электронных состояний графена с различными дефектами. Показано, что присутствие дефектов может приводить к существенным изменениям электронных свойств по сравнению с бездефектным графеном. Кроме того, исследовано, каким именно образом изменяется плотность электронных состояний в конкретном диапазоне энергий в присутствии определенного дефекта.

В рамках теории Геришера-Маркуса был проведен анализ кинетики переноса электрона на поверхности графена с различными дефектами. Показана возможность селективного

электрокатализа на поверхности графена. Наиболее яркий эффект обнаруживается для одиночных вакансий; их присутствие ускоряет перенос электрона на порядок при стандартных потенциалах от -1 до 0 В (vs. SHE). Экспериментальное подтверждение электрокаталитических свойств вакансий показано в работе [6], где обнаружено увеличение равновесной константы скорости на порядок при плотности вакансий, соответствующей характерному расстоянию между дефектами (~2.5 нм), что близко к параметрам нашей системы. Двойная вакансия (555-777) катализирует перенос электрона в другой области, при потенциалах от -0.5 до 0.5 В. Для редокс-пар, для которых стандартный потенциал лежит за пределами отрезка [-1; 1] В, увеличение константы скорости более чем в 1.5-2 раза по сравнению с бездефектным графеном не наблюдается, так как существенный относительный прирост плотности электронных состояний вдали от уровня ферми в графене не может быть обеспечен присутствием исследуемых точечных дефектов.

Исследование выполнено в рамках гранта РФФИ № 18-03-00773

### Список литературы

- [1] R. Memming, "Electron Transfer Theories," *Semiconductor Electrochemistry*. 2015.
- [2] C. Zhan, J. Neal, J. Wu, and D. Jiang, "Quantum Effects on the Capacitance of Graphene-Based Electrodes," *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119, (39), pp. 22297–22303.
- [3] Ugeda, M.M., Brihuega, I., Guinea, F., and Gómez-Rodríguez, J.M.: 'Missing Atom as a Source of Carbon Magnetism', *Physical Review Letters*, 2010, 104, (9), p. 096804
- [4] Ugeda, M.M., Brihuega, I., Hiebel, F., Mallet, P., Veuillen, J.-Y., Gómez-Rodríguez, J.M., and Ynduráin, F.: 'Electronic and structural characterization of divacancies in irradiated graphene', *Physical Review B*, 2012, 85, (12), pp. 121402
- [5] Igami, M., Nakada, K., Fujita, M., and Kusakabe, K.: 'Effect of topological defects in graphite', *Czechoslovak Journal of Physics*, 1996, 46, (5), pp. 2715-2716
- [6] J.-H. Zhong et al., "Quantitative Correlation between Defect Density and Heterogeneous Electron Transfer Rate of Single Layer Graphene," *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, (47), pp. 16609–16617

## Электрокатализ кислородных реакций на Mn, Co-содержащих перовскитах: что является активными центрами?

**Филимонов И.С.<sup>1,2</sup>, Истомин С.Я.<sup>1</sup>, Антипов Е.В.<sup>1</sup>, Цирлина Г.А.<sup>1</sup>, Савинова Е.Р.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*  
(*filimonov@elch.chem.msu.ru, istomin@icr.chem.msu.ru, antipov@icr.chem.msu.ru, tsir@elch.chem.msu.ru*)

<sup>2</sup> *Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé, Strasbourg, France*  
(*elena.savinoва@unistra.fr*)

По результатам электрохимического исследования реакций восстановления и выделения кислорода на Mn, Co-содержащих перовскитных катализаторах сделаны попытки выявить зависимость между каталитической активностью и поверхностными свойствами перовскитных катализаторов. Показано, что активность смешанных перовскитов в реакции восстановления кислорода коррелирует с числом редокс-активных Mn центров на поверхности, а активными в реакции выделения кислорода в значительной степени являются Co центры. Обнаружено, что совместное присутствие Co и Mn в решетке перовскита благоприятно для повышения активности в обеих реакциях.

### Введение

Исследование катализа реакций катодного восстановления и анодного выделения кислорода актуально в связи с развитием топливных элементов и технологий электролиза. Использование оксидов переходных металлов в качестве катализаторов кислородных реакций представляется целесообразным для замены используемых в настоящее время дорогостоящих катализаторов на основе соединений благородных металлов. Целью работы является выявление зависимости каталитической активности в кислородных реакциях от состава и поверхностных свойств Mn, Co-содержащих перовскитных катализаторов.

### Методика эксперимента

Для приготовления электродных каталитических композиций каждый перовскитный материал смешивали с углеродным электропроводящим связующим марки Сибунит-152 [1] в соотношении 1:1 по массе и тщательно перетирали в агатовой ступке. Из полученной смеси и рассчитанного количества воды готовили водную суспензию катализатора при воздействии ультразвука (3-5 мин). Порцию приготовленной суспензии помещали на рабочий электрод и высушивали на воздухе, после чего на электрод помещали каплю водного раствора анион-проводящего иономера AS-4 (TokuyamaCorp.) и так же высушивали. Загрузка каждого катализатора составляла 91 и 15 мкг/см<sup>2</sup> для исследования реакций восстановления и выделения кислорода соответственно, загрузка иономера составляла 1.3 мкг/см<sup>2</sup>.

Электрохимические измерения проводили в растворе 1 M NaOH в трехэлектродной ячейке, термостатируемой при 25°C. Реакцию восстановления кислорода исследовали на стеклоуглеродном вращающемся дисковом электроде, реакцию выделения кислорода исследовали на стеклоуглеродном вращающемся дисковом электроде с золотым кольцом. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую проволоку, в качестве электрода сравнения – оксидно-ртутный электрод в том же растворе. Все потенциалы, приведенные ниже, пересчитывали в шкалу обратимого водородного электрода.

### Результаты и обсуждение

Данные о кислородном содержании перовскитных катализаторов (иодометрическое титрование) и их удельных поверхностях ( $S_{БЭТ}$ , по низкотемпературной адсорбции азота) приведены в табл. 1. Полученные методом циклической вольтамперометрии величины зарядов  $Q_{ДЕ} = 0.5$  В, затраченных на перезарядку поверхности перовскитов в интервале потенциалов шириной 0.5 В (выбранном в области электрохимической стабильности катализаторов), указывают на одно- и двухэлектронное перезарядку атомов Mn и Co

соответственно на поверхности перовскитов и позволяют в некотором приближении оценить количества доступных Mn и Co активных центров. Величины активностей катализаторов в реакциях восстановления ( $j^k_{0.9\text{ В}}$ ) и выделения ( $j^k_{1.6\text{ В}}$ ) кислорода согласуются с данными о доминирующей роли атомов Mn в первой реакции и атомов Co во второй [2].

Табл. 1. Свойства исследованных перовскитных катализаторов и углеродного связующего.

Образец	Степень окисления $[\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}]$	$S_{\text{БЭТ}}$ , $\text{м}^2 \text{г}^{-1}$	$Q_{\text{АЕ} = 0.5 \text{ В}}$ , $\text{мкКл см}^{-2}_{\text{БЭТ}}$	$j^k_{0.9 \text{ В}}$ , $\text{мкА см}^{-2}_{\text{БЭТ}}$	$j^k_{1.6 \text{ В}}$ , $\text{мкА см}^{-2}_{\text{БЭТ}}$
LaMnO <sub>3,15</sub>	3.30 ± 0.04	10	60	3.5	0.9
LaCoO <sub>3</sub>	(3)	15	64	1.2	270.0
LaMn <sub>0,5</sub> Co <sub>0,5</sub> O <sub>3,05</sub>	3.10 ± 0.04	7	85	1.3	53.1
La <sub>0,75</sub> Sr <sub>0,25</sub> Mn <sub>0,5</sub> Co <sub>0,5</sub> O <sub>3,02</sub>	3.29 ± 0.04	10	153	9.7	100.0
La <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> Mn <sub>0,5</sub> Co <sub>0,5</sub> O <sub>2,92</sub>	3.34 ± 0.04	6	113	4.1	67.9
Sr <sub>0,5</sub> Gd <sub>0,5</sub> MnO <sub>3,01</sub>	3.52 ± 0.04	16	87	5.2	9.3
Sr <sub>0,5</sub> Gd <sub>0,5</sub> CoO <sub>2,82</sub>	3.14 ± 0.04	6	237	2.0	978.1
Sr <sub>0,9</sub> Gd <sub>0,1</sub> Mn <sub>0,75</sub> Co <sub>0,25</sub> O <sub>3,05</sub>	4.00 ± 0.02	15	176	11.6	285.5
Sr <sub>0,5</sub> Gd <sub>0,5</sub> Mn <sub>0,75</sub> Co <sub>0,25</sub> O <sub>2,98</sub>	3.46 ± 0.01	17	87	6.3	42.2
Sr <sub>0,5</sub> Gd <sub>0,5</sub> Mn <sub>0,5</sub> Co <sub>0,5</sub> O <sub>2,94</sub>	3.38 ± 0.04	18	121	5.2	229.4
Sr <sub>0,5</sub> Gd <sub>0,5</sub> Mn <sub>0,25</sub> Co <sub>0,75</sub> O <sub>2,87</sub>	3.24 ± 0.02	20	142	3.3	850.0
Сибунит-152	—	82	4	0.02	0.8

Обнаружено, что активности перовскитов в реакции восстановления кислорода коррелируют с парциальными зарядами, затрачиваемыми на перезарядку Mn центров на поверхности катализаторов (рис. 1а). Эти заряды, в свою очередь, коррелируют со средней степенью окисления катионов, находящихся в В-позиции перовскитов ABO<sub>3</sub> (рис. 1б).

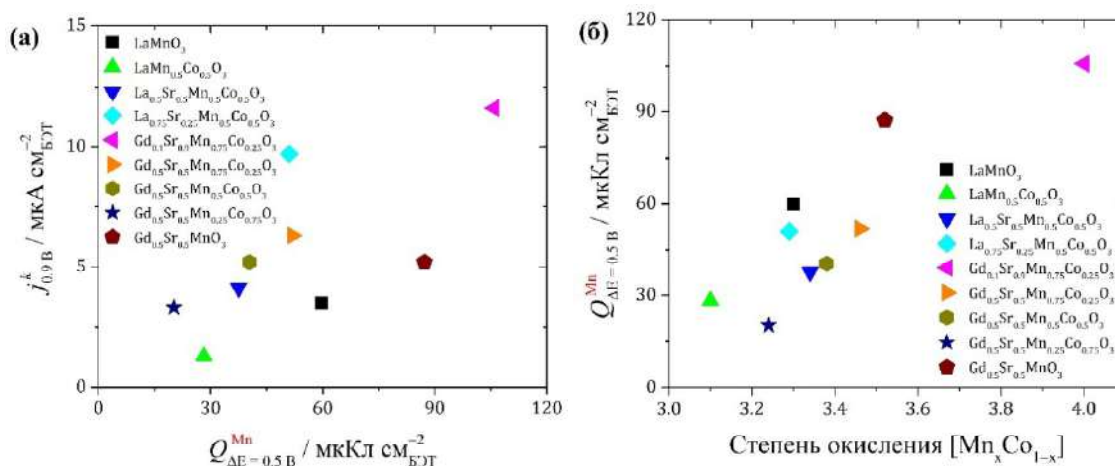


Рис. 1. Зависимость  $Q_{\text{АЕ} = 0.5 \text{ В}}^{\text{Mn}}$  между зарядом, затрачиваемым на перезарядку Mn активных центров, и (а) – каталитической активностью перовскитов в реакции восстановления кислорода; (б) – средней степенью окисления Mn и Co атомов.

Полученные данные обеспечивают два независимых блока экспериментальной информации для организации квантовохимического моделирования кислородных реакций: предоставляют сведения как о поведении перезаряжаемых (медиаторных) активных центров, так и собственно о каталитической активности. Работа также обосновывает возможность проведения расчетов в направлении исследования взаимного влияния на электрокатализ разных переходных металлов в составе кристаллической решетки смешанных оксидов.

### Список литературы

- [1] Yu.I. Yermakov, V.F. Surovikin, G.V. Plaksin, V.A. Semikolenov, V.A. Likholobov, L.V. Chuvilin, S.V. Bogdanov // React. Kinet. Catal. Lett. 1987. V. 33. P. 435–440.
- [2] W.T. Hong, M. Risch, K.A. Stoerzinger, A. Grimaud, J. Suntivich, Y. Shao-Horn // Energy Environ. Sci. 2015. V. 8. P. 1404–1427.

## New method for variable-composition cluster structure prediction. Application to $\text{Si}_n\text{O}_m$ clusters ( $1 \leq n \leq 15$ , $0 \leq m \leq 20$ )

Lepeshkin S.V.<sup>1,2,\*</sup>, Baturin V.S.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russia (S.Lepeshkin@skoltech.ru)

<sup>2</sup> P.N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

We present a universal method for simultaneous prediction of atomic structure and stability of nanoclusters in a wide area of sizes and compositions. Our algorithm performs joint evolutionary search for all clusters in given area of the compositional space and takes advantage of common structural motifs often observed in clusters of close composition. The resulting speedup is 5-50 times compared to current methods, which perform global optimization for each cluster composition independently [1]. The new algorithm will be implemented in the widely used code USPEX [2].

As an example, we apply our method to fully first-principles global optimization of 315  $\text{Si}_n\text{O}_m$  clusters with  $1 \leq n \leq 15$  and  $0 \leq m \leq 20$ . This system was chosen owing to its practical importance and great structural diversity. Comparison with earlier publications showed that for 101  $\text{Si}_n\text{O}_m$  clusters we found the same global minima as previously published, for 17 clusters we found lower-energy structures, and 197 clusters were studied for the first time to our best knowledge.

Scanning over wide composition areas reveals trends in cluster structure and related properties. To illustrate this point, we explore the stability patterns of  $\text{Si}_n\text{O}_m$  clusters using two criteria. The first one calculates minimal second-order differences over Si and O atoms ( $\Delta_{\min}(n, m)$ ) and characterizes the resistance toward the transfer of Si or O atoms between clusters. The second criterion calculates the lowest dissociation energies among all possible fragmentation channels and shows the resistance to fragmentation of the cluster. The graph of  $\Delta_{\min}(n, m)$  as well as several stable clusters are shown at fig. 1. The second criterion gives similar regions of the highest stability.

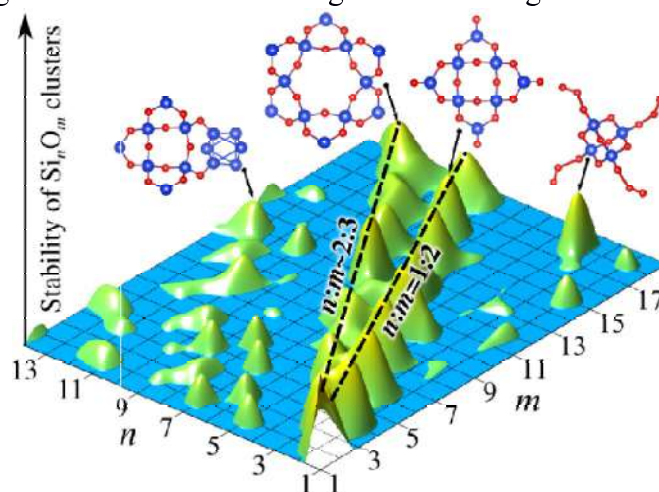


Fig. 1. The graph of  $\Delta_{\min}(n, m)$  as a function of  $n$  and  $m$ , showing the stability of  $\text{Si}_n\text{O}_m$  clusters. Regions of instability are marked in blue. Several clusters with the highest stability are also shown.

The obtained map of Si-O cluster stability shows the existence of the “ridges” and “islands”, corresponding to the most stable clusters. In addition to the expected  $(\text{SiO}_2)_n$ , we found  $\text{Si}_n\text{O}_m$  clusters with  $n:m \sim 2:3$ , as well as a number of other stable (“magic”) clusters (e.g.,  $\text{Si}_4\text{O}_{18}$ ), which can be important for miscellaneous applications [1].

The authors are supported by the Russian Foundation for Basic Research (№ 19-02-00394, 17-02-00725 and 18-32-00991 mol\_a).

### References

- [1] S. V. Lepeshkin, V. S. Baturin, Yu. A. Uspenskii, and Artem R. Oganov // *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019, 10 (1), pp 102–106.
- [2] Lyakhov, A. O.; Oganov, A. R.; Stokes, H. T.; Zhu, Q. // *Comput. Phys. Commun.* 2013, 184, 1172–1182; <https://uspex-team.org/en/uspex/overview>

## Термодинамические и электронные свойства кластеров $\text{Si}_n\text{H}_{2m}$ вблизи перехода аморфное - кристаллическое состояние

**Бушланова Н.А.**<sup>1,2,\*</sup>, **Батурин В.С.**<sup>2,3</sup>, **Лепешкин С.В.**<sup>2,3</sup>, **Успенский Ю.А.**<sup>2</sup>, **Асланов Л.А.**<sup>4</sup>,  
**Захаров В.Н.**<sup>4</sup>, **Кудрявцев И.К.**<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Московский физико-технический институт (государственный университет), г. Долгопрудный, Московская обл., Россия ([nataliaanikoff@mail.ru](mailto:nataliaanikoff@mail.ru))

<sup>2</sup>Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, Москва, Россия.

<sup>3</sup>Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия.

<sup>4</sup>Химический факультет Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия.

Кристаллические кластеры кремния обладают на порядок большим квантовым выходом фотолюминесценции, чем кластеры кремния с аморфной структурой. Несмотря на важность этой проблемы, на данный момент четкое понимание условий образования кристаллических кластеров отсутствует. Чтобы внести ясность в этот вопрос, нами из первых принципов были исследованы кластеры кремния, пассивированные водородом. В ходе расчетов были определены структуры основного состояния 50 кластеров  $\text{Si}_n\text{H}_{2m}$  с  $n=7-16$  и структуры низкоэнергетических изомеров. Для поиска глобального минимума по энергии в пространстве атомных конфигураций был использован эволюционный алгоритм (код USPEX). Некоторые из рассчитанных структур основного состояния показаны на рис. 1. Результаты вычислений позволили проследить ход энергетической конкуренции между аморфными и кристаллическими состояниями кластеров. На этой основе было сформулировано условие появления кристаллического состояния в кластерах  $\text{Si}_n\text{H}_{2m}$  с  $n=7-16$ . Были также исследованы термодинамика, стабильность и электронные свойства кластеров вблизи перехода аморфная - кристаллическая структура. Было найдено, что при удалении от границы перехода в кристаллическую область появляются многочисленные кристаллические состояния-изомеры (их число составляет несколько сотен), имеющие очень близкие к основному состоянию энергии. Это ведет к размытию края фотопоглощения в ансамбле кристаллических  $\text{Si}_n\text{H}_{2m}$  кластеров.

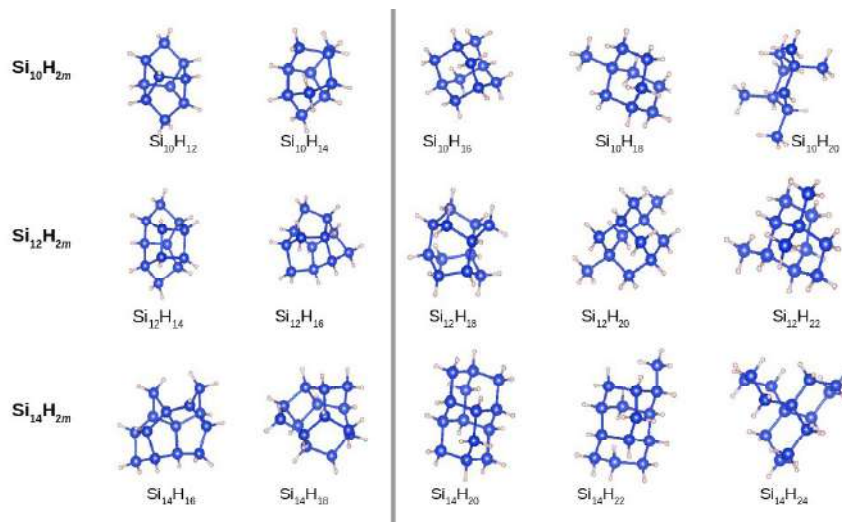


Рис.1. Основное состояние кластеров  $\text{Si}_{10}\text{H}_{2m}$ ,  $\text{Si}_{12}\text{H}_{2m}$ ,  $\text{Si}_{14}\text{H}_{2m}$ . Линией обозначена граница, разделяющая аморфные (слева) и кристаллические (справа) структуры.

Исследование было выполнено при финансовой поддержке грантов РФФИ (№ 19-02-00394а, 17-02-00725а и 18-32-00991 мол\_а). В расчетах использовалось оборудование Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ им. М.В. Ломоносова.



## Константы скорости и коэффициенты ветвления для реакции взаимодействия инденила $C_9H_7$ и молекулярного кислорода $O_2$

**Гильдина А.Р.<sup>1,2</sup>, Мебель А.М.<sup>1,3</sup>, Аязов В.Н.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> Самарский Национальный Исследовательский Университет им.С.П.Королева, г.Самара, Россия (*primitive23@yandex.ru*)

<sup>2</sup> Физический Институт академии наук им.П.Н.Лебедева, г.Самара, Россия (*primitive23@yandex.ru*)

<sup>3</sup>Международный Университет Флориды, Майами, Флорида, США (*mebela@fiu.edu*)

### Введение

Многочисленные экспериментальные и теоретические исследования были посвящены изучению путей формирования индена в условиях горения [1-3], но в данный момент недостаточно информации о путях его окисления, в особенности, одного из его резонансно-стабилизированных радикалов 1-инденила  $C_9H_7$ , сформированного в результате отрыва атома Н от  $CH_2$  группы в пятичленном кольце. В данной статье была рассчитана поверхность потенциальной энергии (ППЭ) для реакции инденила +  $O_2$ , с использованием теории функционала плотности и *ab initio* методов высокого уровня, а также были рассчитаны зависящие от температуры и давления константы скорости и коэффициенты ветвления с использованием РРКМ-ОУ подхода и данных, полученных при расчете ППЭ.

### Методика расчета

Геометрии всех полученных изомеров ППЭ соединения  $C_9H_7O_2$  были оптимизированы на уровне теории гибридного функционала плотности B3LYP/6-311G(d,p) [4]. Колебательные частоты были рассчитаны на том же теоретическом уровне и были использованы для оценки энергии нулевых колебаний (ZPE). Энергии интермедиатов, переходных состояний и продуктов уточнялись *ab initio* методом CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-f12. Расчет электронных структур был выполнен с использованием программ GAUSSIAN 09 [5] и MOLPRO 2010 [6]. "А-приорные" РРКМ-ОУ расчеты позволили определить зависящие от температуры и давления константы скорости и коэффициенты ветвления [7], они были проведены с применением программы MESS (Master Equation System Solver).

### Результаты и обсуждение

*Ab initio*/РРКМ-ОУ расчеты поверхности потенциальной энергии для реакции  $C_9H_7 + O_2$ , констант скоростей и коэффициентов ветвления показывают, что в то время как низкотемпературный режим реакции ведет только к столкновительной стабилизации начального изомера W1, основной канал реакции для высокотемпературного режима ведет к образованию 1-Н-инден-1-она + ОН. Этот продукт формируется через сдвиг атома Н 1→3 от атома С к О в изомере W1, сопровождающийся отрывом ОН через относительно высокий барьер в 25,6 ккал/моль. Определение низко- и высокотемпературных режимов зависит от давления и переход между ними наблюдается при 700 и 800 К, соответствующим 0,03 и 0,1 атм соответственно, а также между 900 и 1000 К при 1 атм, 1000 и 1125 К при 10 атм, и 1375 и 1500 К при 100 атм. В низкотемпературном режиме, константы варьируются в диапазоне  $2.4 \times 10^{-16} - 1.9 \times 10^{-15}$  см<sup>3</sup> молекула<sup>-1</sup> с<sup>-1</sup> и реакция с наибольшей вероятностью не приведет к окислению инденила, так как W1 быстро (в течении наносекунд) снова распадется на начальные реагенты. Если же небольшое количество W1 вступает в реакцию с другими соединениями, такими как например еще одна молекула  $O_2$ , то окисление продолжится. В высокотемпературном режиме, суммарная константа скорости для реакции инденил +  $O_2$ , ведущая к образованию бимолекулярных продуктов зависит от давления и увеличивается с

возрастанием температуры от  $2.1 \times 10^{-20} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}$  при 800 К (для 0.03 и 0.1 атм) до  $6.7 \times 10^{-15} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}$  при 2500 К. 1-Н-инден-1-он +ОН это основной продукт реакции с коэффициентами ветвления, возрастающими с температурой от ~61% до ~80%, а также с выходом P5 + CO (32-12%), и кумарина + Н (7-6%), которые являются побочными продуктами реакции. Тем не менее, реакция инденила + O<sub>2</sub> довольно медленная, для того, чтобы играть значительную роль в окислении пятичленного кольца инденила, так как константа скорости в высокотемпературном режиме превышает значение  $1.0 \times 10^{-15} \text{ см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}$  только при возрастании температуры выше 2000 К.

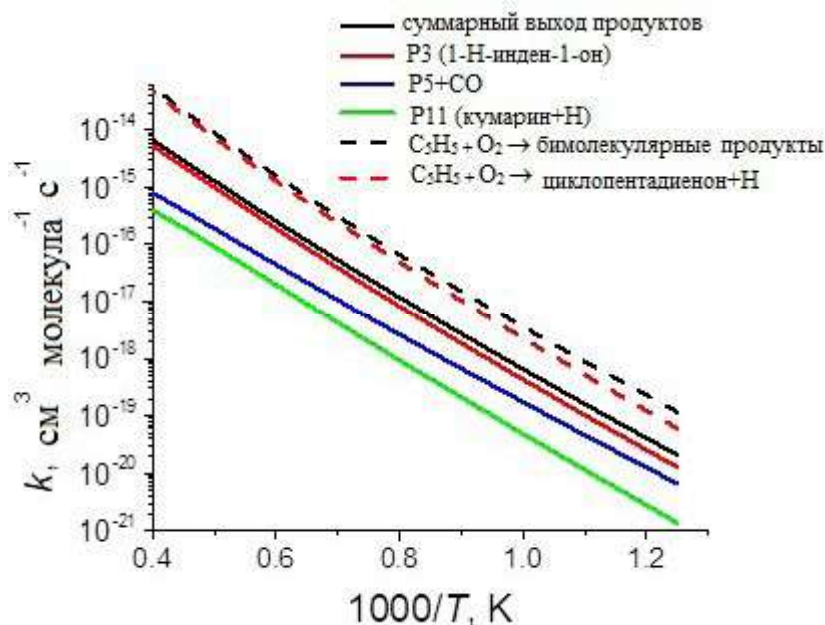


Рис.1. – Рассчитанные константы скорости для  $C_9H_7 + O_2$ : константы скорости показаны для отдельных каналов формирования бимолекулярных продуктов (при 0.03 и 0.1 атм). Значения, показанные на графиках соответствуют более высоким давлениям 1, 10, и 100 атм, начиная с температур в 1000, 1125, и 1500 К, соответственно. Вычисленные константы для реакции  $C_5H_5 + O_2$  показаны для сравнения.

### Список литературы

- [1] A.M. Mebel, A. Landera, R.I. Kaiser // The Journal of Physical Chemistry A. 2017.
- [2] R.P. Lindstedt, V. Markaki, R.K. Robinson, H. Bockhorn, A. D'Anna, A.F. Sarofim, H. Wang (Eds.) // Combustion Generated Fine Carbonaceous Particles. 2009.
- [3] L.Zhu, X. Shi, Y. Sun, Q. Zhang // Chemosphere. 2017. V.189. P. 265-276.
- [4] A.D. Becke // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648-5652.
- [5] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al. // Gaussian, Inc.: Wallingford, CT. 2010.
- [6] H.-J. Werner, P.J. Knowles, G. Knizia, F.R. Manby, M. Schütz, and others.
- [7] MOLPRO, version 2010.1, a package of ab initio programs. 2010.
- [8] A.W. Jasper, K.M. Pelzer, J.A. Miller, E. Kamarchik, L.B. Harding, S.J. Klippenstein // Science. 2014. V. 346. P. 1212-1215.

## Восстановление кислорода на малослойных графеновых структурах, полученных плазмоэлектрохимическим расщеплением графита

**Манжос Р.А.<sup>1</sup>, Коткин А.С.<sup>1</sup>, Кочергин В.К.<sup>2</sup>, Кривенко А.Г.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия (rmanzhos@yandex.ru)*

<sup>2</sup> *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*

Электрохимическим расщеплением графита в режимах катодной и анодной плазмы получены малослойные графеновые структуры, декорированные кислородсодержащими функциональными группами и сульфогруппами, и изучена их каталитическая активность по отношению к реакции восстановления кислорода. Установлено, что карбонильные группы являются активными центрами четырёхэлектронного восстановления кислорода.

### Введение

На сегодняшний день актуальной задачей является усовершенствование имеющихся и поиск новых катализаторов для топливных элементов (ТЭ). В качестве замены платиносодержащих катализаторов для ТЭ наибольшее внимание уделяется малослойным графеновым структурам (МГС). Электрохимическое расщепление графита является одним из наиболее перспективных методов получения МГС. В наибольшей степени возможности метода реализуются при использовании импульсов высокого напряжения, которые приводят к образованию электролизной плазмы. В представленной работе методом плазмоэлектрохимического расщепления графита получены малослойные графеновые структуры и изучена их каталитическая активность по отношению к реакции восстановления кислорода.

### Методика эксперимента

Малослойные графеновые структуры получены при плазмоэлектрохимическом расщеплении графита импульсами высокого напряжения (200–300 В) в растворах 0.3–1.0 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Процесс проводили на установке собственной конструкции, которая позволяет подавать на графитовые электроды последовательность импульсов напряжения амплитудой до 300 В с временем нарастания ~0.4 мкс и длительностью 10 мс [1]. МГС, полученные в режиме катодной (к-МГС) или анодной плазмы (а-МГС), отделяли от следов электролита и промывали дистиллированной водой в процессе нескольких этапов центрифугирования.

Вальтамперные измерения проводили в трёхэлектродной ячейке на установке с вращающимся дисковым электродом ВЭД-06 с использованием потенциостата IPC Pro-L в недеаэрированном водном растворе 0.1 М КОН со скоростью развёртки потенциала 10 мВ/с. 7 мкл водной суспензии с концентрацией МГС ~2 мг/мл и добавлением ~0.1 масс. % полимера Нафийон наносили на поверхность электрода из стеклоуглерода и сушили при комнатной температуре.

### Результаты и обсуждение

По данным сканирующей электронной микроскопии осадки а-МГС и к-МГС представляют собой однородную поверхность, образованную тонкими и гибкими графеноподобными структурами, частично агломерированными из более мелких составляющих при высушивании. Анализ распределения по размерам частиц свидетельствует о том, что латеральные размеры частиц МГС лежат в пределах от 0.06 до 0.55 мкм. По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) содержание О и S в поверхностном слое МГС составляет 18.8 и 1.3 ат. % для к-МГС и 23.8 и 4.1 ат. % для а-МГС. Разложение O1s РФЭС-спектров высокого разрешения на составляющие демонстрирует, что на поверхности МГС представлены как карбонильные (531.4 эВ) и эпоксидные (532.3 эВ) функциональные группы, так и незначительное количество адсорбированных молекул H<sub>2</sub>O (534.4 эВ). Сера, преимущественно, входит в состав сульфогрупп.

На рис. 1 представлены измеренные при частоте вращения электрода 2000 об/мин  $j, E$ -кривые для исходного СУ-электрода и СУ-электродов, модифицированных к-МГС и а-МГС. Как видно из рисунка, для модифицированных электродов перенапряжение реакции восстановления кислорода заметно уменьшается по сравнению с исходным СУ. Регистрируемая в случае а-МГС величина тока РВК несколько выше по сравнению с величиной для к-МГС, причём, превышение тока наиболее заметно при  $E < -700$  мВ.

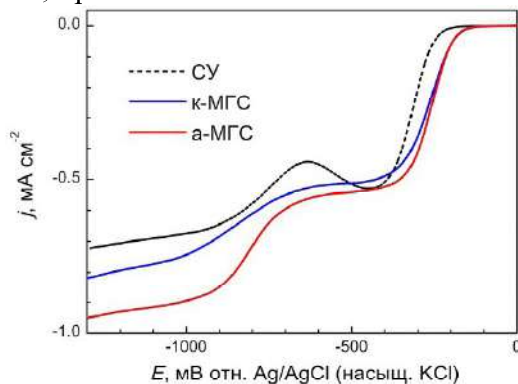


Рис. 1. Восстановление кислорода в насыщенном воздухом растворе 0.1 М КОН.

Для определения числа электронов, участвующих в РВК на модифицированных и исходном СУ-электродах, были измерены  $j, E$ -зависимости при различных скоростях вращения электрода  $\omega$ . Для модифицированных электродов значения  $n$ , определённые из величин наклона  $j, \omega$ -зависимостей, составляют  $\sim 2.2$  при  $E > -700$  мВ, что незначительно превышает величины, наблюдаемые для исходного СУ. Ход  $n, E$ -зависимостей (рис. 2) в диапазоне  $E$  от  $-600$  В до  $-900$  В обусловлен протеканием двух параллельных процессов: двухэлектронного восстановления кислорода до пероксида водорода и четырёхэлектронного восстановления кислорода до воды [2], причём последний процесс даёт существенно больший вклад в общий ток в случае а-МГС.

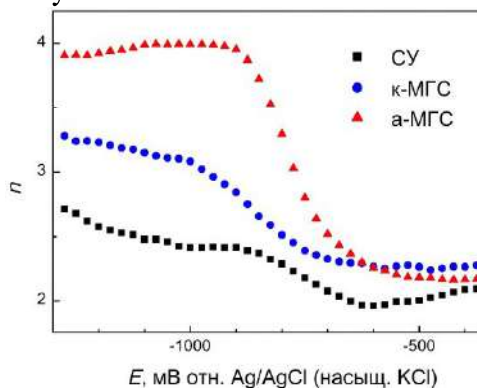


Рис. 2. Зависимости числа электронов, участвующих в РВК, от потенциала.

Таким образом, малослойные графеновые структуры, полученные методом плазмоэлектрохимического расщепления графита в водных растворах  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , имеют достаточно высокую степень функционализации кислородсодержащими группами (в основном, карбонильными и эпокси-группами). Синтезированные МГС проявляют заметный каталитический эффект по отношению к реакции восстановления кислорода, который обусловлен наличием на поверхности МГС карбонильных (хинонных) групп, являющихся активными центрами четырёхэлектронного восстановления кислорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 17-73-20236) с использованием оборудования АЦКП ИПХФ РАН.

#### Список литературы

- [1] А.Г. Кривенко, Р.А. Манжос, А.С. Коткин // Приборы и техника эксперимента. 2018. № 4. С. 158–159.  
 [2] R.J. Taylor, A.A. Humffray // J. Electroanal. Chem. 1975. V. 64. P. 63–84.

## Исследование влияния края графена на кинетику внешнесферного переноса электрона на молекулу кислорода

**Павлов С.В.<sup>1,2</sup>, Кисленко С.А.<sup>2,3</sup>**

<sup>1</sup> Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

<sup>2</sup> Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup> Московский физико-технический институт (государственный университет), Москва, Россия

Настоящая работа посвящена исследованию электрокаталитических свойств края графена по отношению к реакции восстановления кислорода в апротонных растворителях. Изучено влияние края графена как с точки зрения структуры межфазной границы, определяющей кинетику адсорбции реагентов и распределение их концентраций, так и с точки зрения кинетики электронного транспорта. Использовался метод классической молекулярной динамики и теория функционала электронной плотности.

### Введение

Актуальность настоящей работы обусловлена тем, что поиск дешевых и стабильных катализаторов для различных электрохимических систем является значительным вызовом на сегодняшний день. В последнее время использование нанокремниевых материалов в электрохимии показывает перспективные результаты. Различные дефекты в таких материалах способны создавать вокруг себя локальные электронные состояния с энергиями близкими к энергии Ферми, ускоряя электронный перенос через межфазную границу. Одним из таких дефектов является край графена, данные о кинетике переноса электронов с которого в литературе крайне противоречивы. В данной работе мы исследовали его влияние на кинетику реакции восстановления кислорода, используя как классический подход, так и квантово-химический.

### Результаты и обсуждение

Используя метод классической молекулярной динамики, мы получили структурные характеристики межфазной границы электрод/электролит для различных типов поверхности – край однослойного графена, край многослойного графена, плоскость графена [1-3]. В качестве электролита рассматривался ацетонитрил, как один из распространенных безводных растворителей, используемых в электрохимии. Были получены распределения массовой и зарядовой плотности в приэлектродном слое, распределение электрического потенциала, а также изучена ориентационная упорядоченность растворителя. Кроме того, были получены данные о кинетике адсорбции молекул кислорода на модельные поверхности и соответствующие им равновесные распределения концентраций. Обнаружена зависимость структуры межфазной границы электрод/электролит от морфологии поверхности электрода. Край графена показал менее упорядоченную структуру межфазной границы с менее плотными слоями жидкости по сравнению с плоскостью графита. Вследствие этого край как одно- так и многослойного графена оказался эффективной поверхностью для адсорбции на нее молекул кислорода.

В рамках теории функционала плотности рассчитаны волновые функции начального и конечного состояния электрона при переносе с графенового кластера на молекулу кислорода. В рамках теории Ландау-Зинера и Маркуса получены значения констант гетерогенного переноса электрона с пространственным разрешением как вдоль поверхности (рис.1), так и варьируя расстояние от молекулы кислорода до поверхности кластера [4, 5]. Получены зависимости константы скорости от расстояния до поверхности для различных областей кластеров – край графена типа «зигзаг», край графена типа «кресло», центральная часть кластеров. Рассчитаны эффективные константы переноса электрона, учитывающие

равновесное распределение молекулярного кислорода в приэлектродной области. Обнаружено увеличение константы скорости переноса электрона на краю графена типа «зигзаг» в области неадиабатического переноса электрона ( $>4-5\text{\AA}$ ). При этом ускорения кинетики электронного транспорта на краях типа «кресло» не обнаружено.

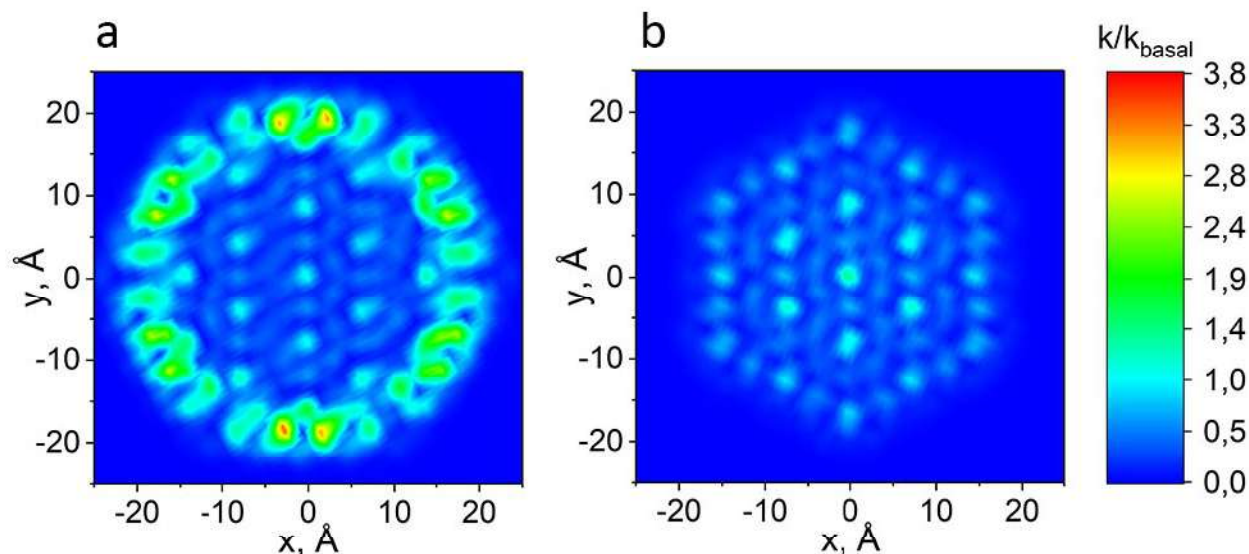


Рис. 1. Распределение константы скорости переноса электрона с графеновых кластеров с краями: а) типа «зигзаг»; б) типа «кресло», в зависимости от положения молекулы кислорода над кластерами. Расстояние между молекулой кислорода и кластерами –  $5\text{\AA}$ .

В силу того, что пик адсорбированного кислорода, дающего наибольший вклад в эффективную константу переноса электрона, приходится в область адиабатического переноса электрона [5], эффективные константы переноса с края графена типа «зигзаг» и с базальной плоскости графена отличаются не существенно. При этом, если в эксперименте пик адсорбции кислорода смещен в объемную фазу (например, из-за пассивации катода продуктами реакции), то электрокаталитический эффект края графена типа «зигзаг» может проявляться. Это также может объяснять противоречивость экспериментальных результатов в литературе.

### Список литературы

- [1] S.V. Pavlov, S.A. Kislenko // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. V. 18. P. 30830-30836.
- [2] S.A. Kislenko, S.V. Pavlov // High Energ. Chem. 2017. V. 51. P. 51-55.
- [3] S.V. Pavlov, S.A. Kislenko // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 946. P. 012028.
- [4] S.V. Pavlov, S.A. Kislenko // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 1092. P. 012112.
- [5] S.V. Pavlov, R.R. Nazmutdinov, M.V. Fedorov, S.A. Kislenko // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. P. 6627-6634.

## Квантово-механическое моделирование катодных материалов для литий-, натрий- и калий-ионных аккумуляторов

Аксенов Д.А.<sup>1</sup> Федотов С.С.<sup>1</sup>, Боев А.О.<sup>2</sup>, Жугаевич А.<sup>1</sup>, Абакумов А.М.<sup>1</sup>, Стивенсон К.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Сколковский Институт Науки и Технологий, Москва, Россия (d.aksenov@skoltech.ru)

<sup>2</sup>Белгородский Национальный Исследовательский Университет, Белгород, Россия

Революция в портативной электронике и переход к электрическому транспорту в значительной степени повысили спрос на литий-ионные аккумуляторы, что привело к удвоению цен на соединения лития в течение нескольких лет [1] и, как следствие, возобновлению интереса к альтернативным потенциально более дешёвым аккумуляторным системам на основе натрия и калия. Возможность их коммерциализации напрямую зависит от достижения конкурентных величин удельной энергоёмкости, что в свою очередь требует революционного улучшения материалов анода, катода и электролита.

Компьютерное моделирование является активно развивающимся и перспективным подходом при разработке новых и модернизации существующих материалов. Исторически, обеспечивая детальное понимание свойств материалов, компьютерное моделирование ускоряло процесс их разработки. Сегодня, с созданием высокопроизводительных методов скрининга кристаллических структур, моделирование позволяет открывать ранее неизвестные перспективные материалы с заданными свойствами [2].

В настоящем докладе продемонстрированы возможности компьютерного моделирования для разработки материалов натрий-ионных и калий-ионных аккумуляторов. В частности, показано, как с помощью квантово-механического подхода в рамках теории функционала плотности (ТФП) рассчитываются основные характеристики катодных материалов, определяющие удельную энергоёмкость, мощность, и циклируемость аккумуляторов. В первой части доклада раскрываются основы использования ТФП для предсказания кристаллической структуры, потенциалов интеркаляции катионов, их диффузионных характеристик, а также моделирования поверхностных эффектов. Во второй части приводятся конкретные примеры применения ТФП для объяснения механизмов интеркаляции  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$  в  $\text{NaFePO}_4\text{F}$ , исследования диффузии  $\text{K}^+$  в  $\text{KVPO}_4\text{F}$ , расчетов барьеров миграции катионов в соединениях Li, Na, и K, и поиска элементов, повышающих стабильность поверхности оксидных соединений. В заключении, в докладе показаны пути развития высокопроизводительных подходов к моделированию материалов в рамках разрабатываемого авторами программного пакета SIMAN [3].

### Список литературы

- [1] G. Martin, L. Rentsch, M. Höck, M. Bertau // Energy Storage Mater. 2017, 6, 171.
- [2] Jain, Y. Shin, K.A. Persson // Nat. Rev. Mater. 2016, 1, 15004.
- [3] D.A. Aksyonov, S.S. Fedotov, K.J. Stevenson, A. Zhugayevych // Comp. Mat. Sci. 2018, 154, 449

## Extended outlook on defect's conception towards specificity of proton transfer

**Baikov Y.M.**

*Independent researcher, St.-Petersburg 194017, Russia (e-mail: [baikov.solid@gmail.com](mailto:baikov.solid@gmail.com))*

"Grotthuss mechanism of proton conductivity" like "Frenkel's defect pair" are widely used definitions in the literature on Ionic Process different kinds. Although they are appeared 212 and 93 years ago correspondingly, and, moreover, initially have related to distinguished phase states (liquid or solid), at present the evident community of Grotthuss and Frenkel conceptions seems attractive to understand the phenomenon of proton transfer in different forms. Such conclusion could be received from two point of view: as historical as well physical ones.

1. History of the interest in ionic conductivity in condensed matter has arisen more than 250 years ago after pioneering Volta's discovery of the electrochemical cells, based on systems metal-electrolyte. The absence of charged particles in liquid water needed an answer on 'simple' question: "What happens at water electrolysis?" The pioneering creative idea on the heteropolar dissociation was advanced, as it is universally recognized, by Theodor Grotthuss [1,2]. However, it has turned out, that main physical reason for the dissociation is the interaction of ions and molecules inside liquid phase. Main questions was to understand how and why atoms (or ions) could migrate inside strongly ordered lattice. Nobelist W.Röntgen proposed for A.Joffe (from St-Petersburg) to study experimentally the conductivity of any solids (1904 year, München Univ.) [3]. Later A.Joffe could supported Ya.Frenkel to advance very creative, now universally recognized conception on defects, which are formed at the dissociation as the result of thermal movement of atoms (ions) [4,5].

2. At continuing study of the role of defect in hydrogen containing materials it was revealed that the phenomenological approach to analyses showed that it is necessary to include into consideration the interstitial position of lattice as the active component of system as it was noted by Frenkel in [4]. Very small mass and size of proton at 3250 K is not the same as e.g. Ag<sup>+</sup>.

### References

- 1.C.J.T.de Grotthuss//Pamflet Ann. Chim. (Paris).1 806. T. LVIII. P. 54– 74.
2. K. Funke//Sci.Teclmol.Adv.Mat. 2013. V.14. 7. 043502.
3. D. Marx//ChemPhysChem. 2016. V.7. P.1848-1930
4. A. Joffe, W.Rontgen//Ann.d.Phys.1923.V.72. P.421-520.
5. Ya.I.Frenkel//.Phys. 1926. V. 35.P 652-671



## Влияние структуры краун-эфиров на образование SEI в системе жидкий электролит/электрод на примере 15-краун-5, дибензо-18-краун-6 и 3-пентадецил-2,4-диоксо-16-краун-5

**Баймуратова Г.Р., Слесаренко А.А., Ярмоленко О.В.**

*Институт Проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия (guzalia.rb@yandex.ru)*

### Введение

В настоящее время в большинстве литиевых и литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) используются жидкие электролиты, представляющие собой растворы солей лития в апротонных органических растворителях. Было проведено исследование влияния добавки краун-эфиров на образование SEI (solid electrolyte interface) на поверхности, как Li - анода, так и LiFePO<sub>4</sub> - катода методом спектроскопии электрохимического импеданса. В качестве добавки (2 и 5 мас. %) в жидкий электролит состава 1 М LiPF<sub>6</sub> в этиленкарбонате/диметилкарбонате (1/1) использовали три краун-эфира разной структуры: 15-краун-5 (**15K5**) классической структуры «короны», дибензо-18-краун-6 (**ДБ18К6**) «плоской» структуры и 3-пентадецил-2,4-диоксо-16-краун-5 (**3-ПД-2,4-Д16К5**), имеющего структуру поверхностно-активного вещества (голова-хвост). Электролит с добавкой ДБ18К6 был приготовлен только с концентрацией 2 мас.% ввиду его плохой растворимости в апротонных растворителях.

### Методика эксперимента

В аргоновом боксе были собраны симметричные ячейки Li//Li и LiFePO<sub>4</sub>//LiFePO<sub>4</sub> и измерен их импеданс с помощью импедансметра Z-2000 фирмы Elins (Россия), интервал частот 1 - 2×10<sup>5</sup> Гц с амплитудой сигнала 10 мВ. Результаты измерений обрабатывали с помощью программы ZView2. Так как ячейки были собраны в герметичных пуговичных корпусах, исключалось попадание влаги и воздуха.

### Результаты и обсуждение

Электрохимический импеданс Li//Li и LiFePO<sub>4</sub>//LiFePO<sub>4</sub> ячеек снимали в начальный период времени – сразу после сборки на 1-й день и после хранения в течение 6 и 8 месяцев при комнатной температуре. В результате было получено 4 вида годографов, которым соответствовало 4 эквивалентные схемы:

- 1) Ячейки Li // Li с электролитом без добавок и с добавками 15K5 (рис.1, схема 1);
- 2) Ячейки Li // Li с электролитами с ДБ18К6 и пентадецил-2,4-Д16К5 (рис.1, схема 2);
- 3) Ячейки LiFePO<sub>4</sub> // LiFePO<sub>4</sub> со всеми видами электролитов (рис.1, схема 3);
- 4) Ячейки LiFePO<sub>4</sub> // LiFePO<sub>4</sub> с электролитом с добавкой 5 мас.% 3-ПД-2,4-Д16К5 после хранения 6 и 8 месяцев (рис.1, схема 4).

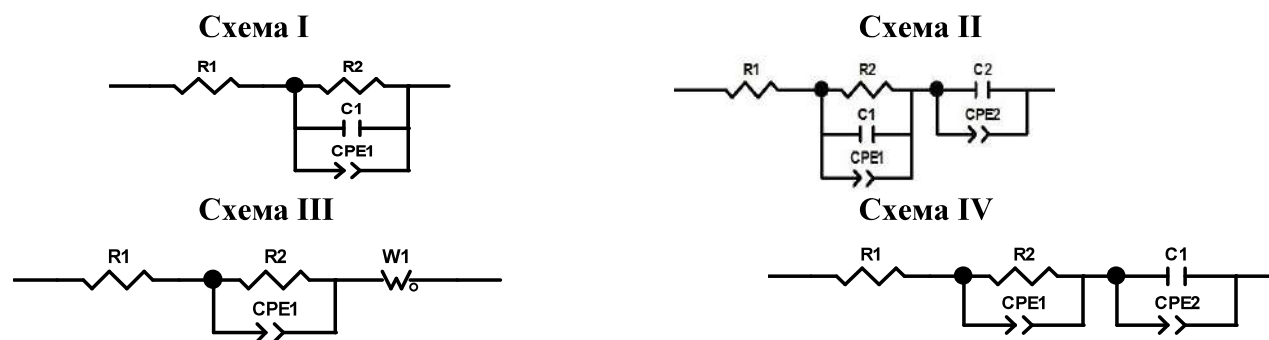


Рис.1. Эквивалентные схемы, где  $R1$ -сопротивление электролита,  $R2$ -сопротивление SEI на границе электрод/электролит,  $C1$ -емкость двойного электрического слоя,  $C2$ -емкость двойного электрического слоя у адсорбированного слоя из краун-эфиров,  $CPE1$  и  $CPE2$ -элементы с постоянным углом сдвига фаз,  $W1$  - открытый элемент Варбурга

На рис.2 приведены типичные годографы для ячеек  $Li//Li$  и  $LiFePO_4//LiFePO_4$  на примере электролитов без добавок и с добавками 2 и 5 мас.% 3-ПД-2,4-Д16К5.

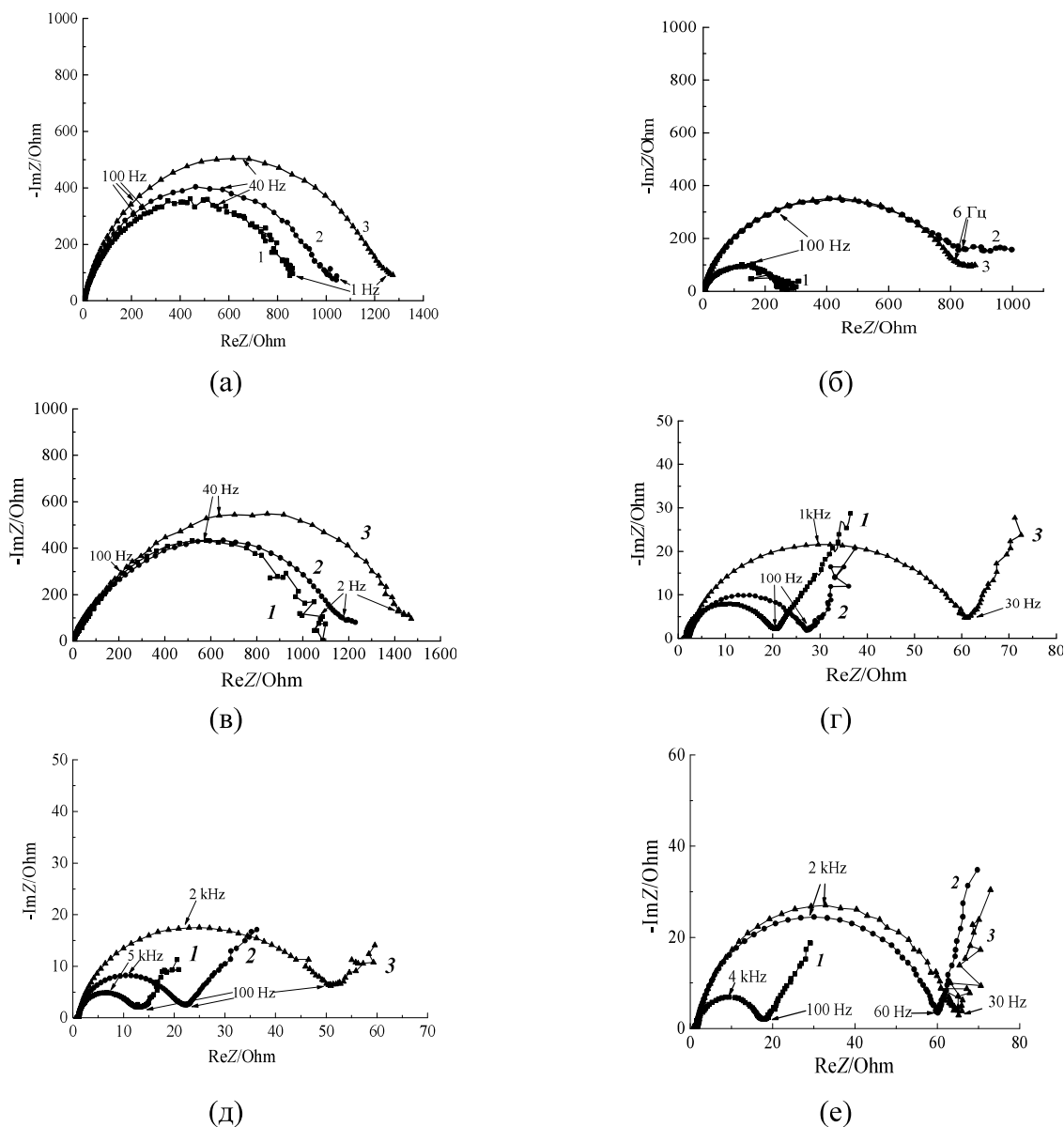


Рис.2. Годографы импеданса ячеек  $Li // Li$  с электролитами без добавки (а), 2 мас.% (б) и 5 мас.% (в) 3-ПД-2,4-Д16К5 и годографы импеданса ячеек  $LiFePO_4 // LiFePO_4$  с электролитом без добавок (г), 2 мас.% (д) и 5 мас.% 3-ПД-2,4-Д16К5 (е), где 1 - 1й день, 2 - 6 мес., 3 - 8 мес.

После расчетов параметров эквивалентных схем (рис.1) найдено, что 3-пентадецил-2,4-диоксо-16-краун-5 лучше всех остальных краун-эфиров адсорбируется на поверхность лития и защищает его от взаимодействия с компонентами жидкого электролита с образованием более проводящего и тонкого SEI. На поверхность  $LiFePO_4$  - катода адсорбция данного краун-эфира происходит только в случае 5 мас.% после хранения в течение 6 мес.

Работа была выполнена при поддержке гранта РФФИ №18-33-00312-мол\_«а».

## Прогнозирование устойчивости литийпроводящих электролитов к анодному окислению методами квантовой химии

Евщик Е.Ю.<sup>1</sup>, Борисевич С.С.<sup>1,2</sup>, Бушкова О.В.<sup>1,3</sup>, Добровольский Ю.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт Проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия (liza@icp.ac.ru)

<sup>2</sup> Уфимский институт химии УФИЦ РАН, Уфа, Россия (monrel@mail.ru)

<sup>3</sup> Институт химии твёрдого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия (ovbushkova@rambler.ru)

С помощью квантово-химических расчетов исследованы устойчивость к окислению на аноде и начальные реакции окисления этиленкарбоната (ЭК) и диметилкарбоната (ДМК), входящих в состав смешанного растворителя для электролитных растворов литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). Оценена электрохимическая стабильность анионных сольватных комплексов, образованных солями лития  $\text{LiBF}_4$  и  $\text{LiBF}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ( $\text{LiDFOB}$ ) типа  $\text{EC}_x\text{DMC}_y\text{BF}_4^-$  и  $\text{EC}_x\text{DMC}_y\text{DFOB}^-$ . Результаты расчётов сопоставлены с экспериментальными данными для 1 м растворов  $\text{LiBF}_4$  и  $\text{LiDFOB}$  в смеси ЭК/ДМК (1:1, об.).

### Введение

Предварительная оценка устойчивости растворов литиевых солей в диполярных апротонных растворителях (ДАР) к анодному окислению методами квантовой химии позволяет существенно облегчить разработку электролитных систем для высоковольтных ЛИА и сделать осознанный выбор электрохимически совместимых электролитно-электродных пар [1]. При этом электролит должен либо обладать высокой электрохимической стабильностью, либо его окислительное разложение должно приводить к образованию надёжного пассивирующего слоя на поверхности положительного электрода.

### Методика эксперимента

Исследована электрохимическая стабильность 1 м растворов солей лития  $\text{LiBF}_4$  и  $\text{LiDFOB}$  в смеси ЭК/ДМК (1/1, об.) в ячейках Li/стеклоуглерод по методике, описанной в [2]. Измерения выполнены в интервале 2.0-5.6 В с шагом ~0.2-0.3 В; при каждом заданном потенциале фиксировали значение стационарного тока.

Все теоретические расчеты проводили с использованием программного комплекса GAUSSIAN09. Использовали DFT методы расчёты в сочетании с различными базисными наборами TPSS/6-311G+(d,p), M05-2X/cc-pvtz, а также гибридный метод G4MP2. Растворитель учитывали в приближении специфической и неспецифической сольватации.

### Результаты и обсуждение

Квантово-химические расчеты устойчивости к электрохимическому окислению выполнены с учётом процессов ионной сольватации в электролитном растворе. На стабильность электролита оказывает влияние строение анионного сольватного комплекса, а именно, сольватной оболочки аниона, которая в процессе реакции окисления изменяется (в частности, меняется пространственная координация растворителя относительно анионов  $\text{BF}_4^-$  и  $\text{DFOB}^-$ ). Результаты расчётов хорошо согласуются с экспериментальными данными, согласно которым электролит, содержащий  $\text{LiBF}_4$ , устойчив до 5,6 В, а электролит, содержащий  $\text{LiDFOB}$  – до 5,4 В. Понимание взаимосвязи между химической структурой растворителя и/или аниона и устойчивостью раствора к окислению может быть полезным для предварительной оценки электрохимической стабильности электролита при поиске электролитных систем для высоковольтных ЛИА.

### Список литературы

[1] O. Borodin, W. Behl, T.R. Jow // J. Phys. Chem. 2013. V. 17. P. 8861–8862.

[2] N. Yalverde. // J. Electrochem. Soc. 1980. V.127. P.2425-2429.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 18-19-00014).  
Работа выполнена в Центре компетенций НТИ при ИПХФ РАН.

## **Протонная проводимость пленок Нафiona и оксида графена: эффект сухозаряженного аккумулятора**

**Васильев В.П., Смирнов В.А.**

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия (vvasiliev@mail.ru)*

Продемонстрирована возможность накопления и хранения электрического заряда в протон-проводящих пленках на основе Нафiona и/или оксида графена. Процесс накопления заряда в пленках Нафiona и/или оксида графена контролируется влажностью окружающей среды. Накопление заряда происходит непосредственно в слое пленки, в отличие от жидкостных аккумуляторов и электрических конденсаторов.

### **Введение**

Материалы с протонной проводимостью широко применяются в различных процессах и устройствах: топливные элементы; ячейки для электролиза; электрохимические сенсоры; электрохимические реакторы, и др. В сухом состоянии ОГ является изолятором, а во влажной атмосфере ОГ проявляет протонную проводимость. ОГ как протонный проводник был использован в качестве сенсора на влажность, сепаратора в суперконденсаторе, а также в схеме полевого транзистора. Нафion широко используется в топливных элементах в качестве мембран, которые обладают высокой протонной проводимостью с возможностью регулирования их набухания во влажной среде. В настоящей работе исследован эффект накопления и сохранения заряда на примере протонных проводников – пленок Нафiona и ОГ.

### **Методика эксперимента**

Электрические свойства пленок исследовались двухэлектродным методом на контактных пластинах 9×20 мм, ширина электродов составляла 0.2 мм, расстояние между электродами 0.3 мм. Пленки ОГ и Нафiona получали непосредственно на контактной пластине с электродами (электроаналитической ячейке) путем полива соответствующей водной суспензии. Толщина пленок (~300 нм) задавалась концентрацией исходного раствора суспензии. Электрические измерения производились на потенциостате Р-20Х Elins при низких напряжениях на электродах  $U \leq 0.5$  В.

### **Результаты и обсуждение**

Пленки ОГ и Нафiona в парах воды являются типичными протонными проводниками и их проводимость зависит от влажности окружающей среды и напряжения на электродах. Во влажной атмосфере при подаче напряжения на электроды наблюдается протонный ток (Рис. 1, кривая 1 для пленки ОГ). Кривая накопления заряда (кривая 1 на Рис. 1) имеет характерный вид с максимумом в начальный период и постепенным снижением к некоторому стационарному значению. После кратковременного (Рис. 1, кривая 2) или длительного хранения (Рис. 1, кривая 3) образцов ОГ или Нафiona в сухих условиях, в цепи с нулевым потенциалом во влажной атмосфере наблюдается отрицательный ток. В сухой атмосфере заряд сохраняется даже при подачи напряжения на электроды – ток возникает только во влажной атмосфере. Наблюдаемое поведение тока в пленках ОГ и Нафiona подобно заряженному конденсатору. Этот процесс можно сравнить с поведением жидкостного аккумулятора, где заряд сохраняется в виде химического соединения накопленного в процессе зарядки.

Спад тока на кривой 1 сопоставим с током разряда на кривой 2 и 3 (Рис. 1). Величина накопленного заряда (разрядный ток) пропорциональна току зарядки. В случае ОГ при напряжении 400 мВ и толщине пленок около 400 нм величина заряда составляет около  $10^{-6}$  Кл. Предельная величина заряда ограничена концентрацией ловушек в слое ОГ (ОН-групп) и теоретически может составлять величину  $\sim 10^{-2}$  Кл.

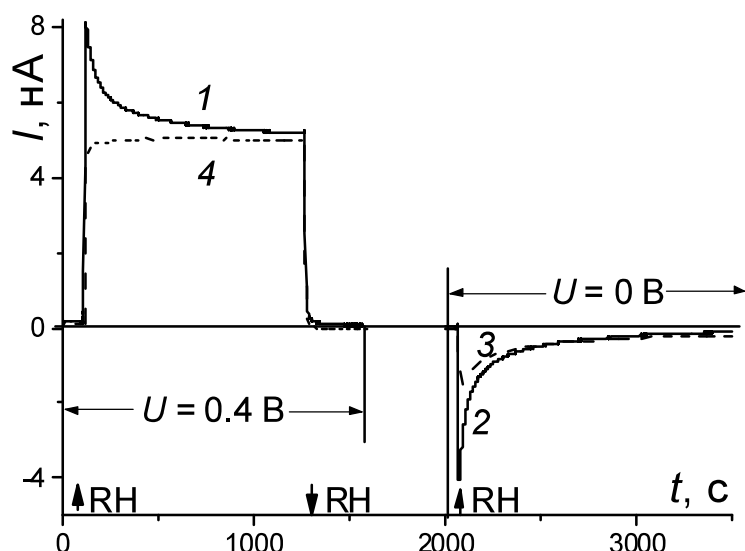


Рис. 1. 1 – Кинетика накопления заряда в пленке ОГ при  $RH = 75\%$ ,  $U = 0.4$  В. 2 – Процесс разрядки пленки ОГ при  $RH = 75\%$ ,  $U = 0$  (30 минут ранения). 3 – Процесс разрядки пленки ОГ при  $RH = 75\%$ ,  $U = 0$  В (18 часов хранения). 4 – Сумма кривых 1 и 2.

Влияние влажности на процесс зарядки-разрядки пленок Нафiona и ОГ было исследовано в диапазоне влажности от 53% до 81%. Зависимость тока разрядки пленок (максимум) спрямляется в логарифмических координатах  $\log I = a(RH)$  (Рис. 2).

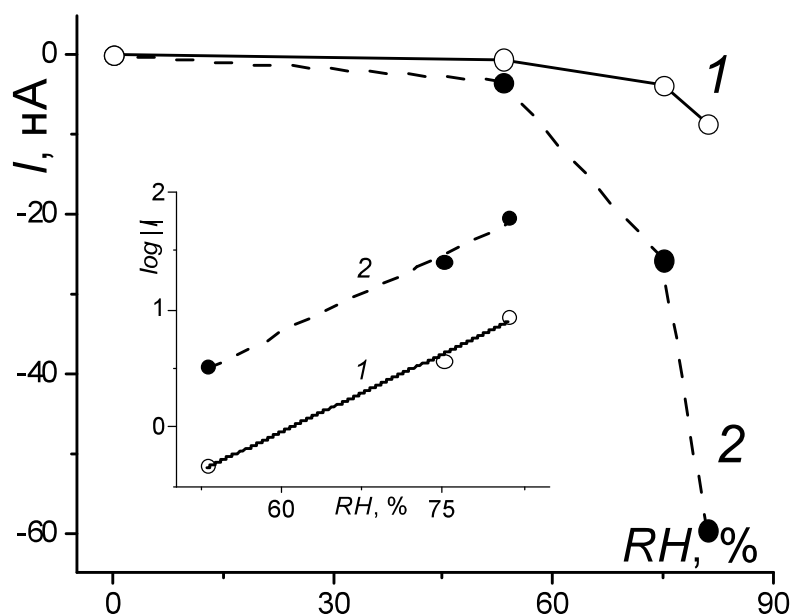


Рис. 2. Зависимость максимума тока разрядки в пленках ОГ (1) и Нафiona (2) от  $RH$ .

На примере пленок Нафiona и ОГ экспериментально продемонстрирована возможность накопления и хранения электрического заряда в пленках типичных протонных проводников. Накопление заряда происходит непосредственно в слое пленок ОГ и Нафiona, что существенно отличает их от электроконденсаторов и жидкостных аккумуляторов. Величина накопления заряда регулируется влажностью окружающей среды. В сухой атмосфере накопленный заряд сохраняется длительное время.

Работа выполнена в соответствии с гос. заданием ФАНО № 0089-2014-0025.

## Перколяционная модель систем с концентрацией проводящей фазы на межзёренных границах

**Глухов А.А.<sup>1,2</sup>, Укше А.Е.<sup>2</sup>, Нечаев Г.В.<sup>2</sup>, Бельмесов А.А.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Московский физико-технический институт (государственный университет), Долгопрудный, Россия (0511alex@mail.ru)*

<sup>2</sup> *Центр компетенций НТИ при ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия*

### Введение

В настоящее время в различных химических источниках тока в качестве электродов используются композиты, электропроводящей компонентой которых является сажа или другие модификации углерода. В нашей работе мы исследовали электронную проводимость композитов, используемых в качестве электродов серебряных твердотельных источников тока, а, именно, смеси твёрдых серебряных электролитов  $RbAg_4I_5$  и  $CsAg_4I_{2,5}Br_{2,5}$  с сажой, а также смесь  $Me_4NI_9$  с сажой. Исследовался электролит  $CsAg_4I_{2,5}Br_{2,5}$  полученный твердофазным (ТФС) и механохимическим (МХС) способами.

### Методика эксперимента

Образцы готовились в две стадии: на первой стадии смешивались и тщательно перемешивались в яшмовой ступке порошки электролитов и метилиодида. Затем полученные смеси прессовались в двухэлектродную ячейку при экспериментально подобранных оптимальных давлениях (118 МПа для  $RbAg_4I_5$  и  $Me_4NI_9$ , 200 МПа для  $CsAg_4I_{2,5}Br_{2,5}$ ). Композиты серебряных электролитов готовились в аргоновом боксе при красном свете, так как эти электролиты чувствительны к свету и влаге. Использовалась сажа марки Vulcan XC 72.

Электронная проводимость образцов измерялась в двухэлектродной ячейке поляризационным методом Хебба-Вагнера [1].

Размеры частиц определялись с помощью анализа микрофотографий порошков, полученных с помощью оптического и сканирующего электронного микроскопов.

### Результаты и обсуждение

В результате измерений зависимости электронной проводимости композитов от объёмной доли сажи для каждой системы экспериментально был определён порог протекания для электронной проводимости (табл. 1).

Классические перколяционные модели предсказывают значения порога протекания значительно большие, чем те, что были получены в эксперименте, поэтому они не подходят для описания наших систем. Как можно видеть на изображениях ПЭМ (рис. 1), частицы сажи равномерно распределены по поверхности частиц электролита. Поэтому нами была разработана собственная модель, предполагающая, что в процессе приготовления композита формируется самопересекающаяся в третьем измерении 2D-поверхность, образованная мелкими проводящими частицами, распределёнными по поверхности крупных непроводящих. Наша модель позволяет связать порог протекания в системе со средними отношениями частиц проводящей и не проводящей фазы:

$$p_c = 1,32 \frac{d}{D} \quad (1)$$

Где  $p_c$  – объёмная доля частиц сажи на пороге протекания,  $d$  – средний размер частиц проводящей фазы,  $D$  – средний размер частиц непроводящей фазы.

Были определены средние размеры частиц электролитов, метилиодида и сажи (табл. 1). Эти результаты хорошо согласовались с предложенной нами перколяционной моделью.

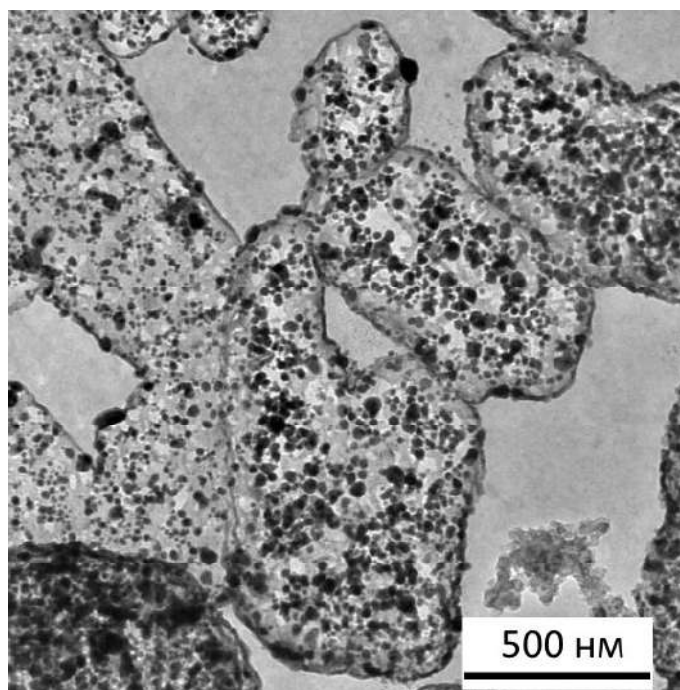


Рис. 1. Микрофотография образца  $RbAg_4I_5 + C$

Табл. 1. Результаты измерений.

Композит	Экспериментально обнаруженный порог протекания, об. д.	Рассчитанный порог протекания, об. д.
$RbAg_4I_5 + C$	0,018	0,022
$CsAg_4I_{2,5}Br_{2,5}$ (МХС) + C	0,030	0,029
$CsAg_4I_{2,5}Br_{2,5}$ (ТФС) + C	0,022	0,022
$Me_4NI_9 + C$	0,012	0,011

#### Список литературы

- [1] Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твёрдого тела: В 2 т. Т. 1. – СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2000. – 616 с.

## **Влияние количества пластификатора на энергию взаимодействия ионов в мембранах на основе нафiona: квантово-химическое моделирование**

**Зюбин А.С., Зюбина Т.С., Сангинов Е.А., Каюмов Р.Р., Добровольский Ю.А.**

*Институт Проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия (zyubin@icp.ac.ru)*

### **Введение**

Одной из ключевых задач создания недорогих, долговечных и энергоемких электрохимических источников питания является поиск новых электролитов. Весьма перспективными в этой области представляются системы на основе мембран типа Нафion, пластифицированные ДМСО ( $O=S(CH_3)_2$ ), которые содержат в своем составе сульфонатные функциональные ( $-CF_2SO_3^-$ ), в связи с их высокими механическими свойствами, отсутствием проблем с поляризацией и широким диапазоном рабочих температур [1-3]. Определяющее влияние на транспортные свойства электролитов оказывают ассоциация и сольватация ионов, и исследование этих процессов является важной задачей в области ионики. По этим причинам недавно были выполнены экспериментальные исследования особенностей ионного транспорта в полимерном электролите на основе мембраны Нафion-115 в  $NH_4^+$ -форме, пластифицированного ДМСО [4]. В этой работе было обнаружено ступенчатое изменение ионной проводимости и энергии активации проводимости мембран от содержания пластификатора. Для понимания механизма влияния количества молекул растворителя на характер взаимодействия катион - анион в подобных системах на молекулярном уровне и объяснения найденных особенностей изменения ионной проводимости существенную помощь может оказать квантово-химическое моделирование. Поэтому целью данной работы является изучение влияния количества молекул ДМСО на энергию отделения катионов  $Li^+$  и  $NH_4^+$  от сульфогруппы нафionoподобных материалов с помощью квантово-химических расчетов на современном уровне.

### **Методика расчетов**

Квантово-химическое моделирование было выполнено в кластерном приближении с использованием хорошо зарекомендовавшего себя в молекулярных расчетах гибридного функционала плотности B3LYP с валентно-двухэкспонентным базисом 6-31G\* [5, 6] с помощью программного комплекса GAUSSIAN-09 [7]. В качестве модельных систем были взяты содержащий сульфогруппу фрагмент цепочки нафiona ( $C_5OF_{11}SO_3$ ) и от трех до 12-ти молекул ДМСО. Расстояние между атомом серы  $SO_3$ -группы и катионом сканировалось от минимального, определяемого оптимизацией, и до такой величины, когда относительная энергия системы возрастает до 0.5 - 0.7 эВ относительно минимума.

### **Результаты и обсуждение**

В системах с литием при наличии трех молекул ДМСО все они координируются к катиону, который при этом связан с атомом кислорода сульфогруппы. При увеличении расстояния Li-S молекулы ДМСО остаются связанными с катионом, потенциальная энергия системы при этом быстро растет (до 0.6 эВ при  $R(Li-S)=6 \text{ \AA}$ ). Четыре ДМСО могут формировать две близких по энергии структуры, в одной из которых катион связан с сульфогруппой и тремя ДМСО, а в другой - с четырьмя, которые могут легко переходить друг в друга. При близком контакте катион-анион реализуется первый вариант, а при увеличении расстояния Li-S более энергетически выгодным становится второй. Энергия системы медленно меняется в интервале расстояний  $R(Li-S)=3 - 6.5 \text{ \AA}$ , но затем начинает быстро расти (рис. 1). При увеличении количества молекул ДМСО в системе ( $n = 6$  и  $12$ ) ситуация оказывается похожей, но здесь не участвующие в формировании первой координационной сферы вокруг катиона молекулы растворителя по мере увеличения расстояния катион - анион создают между ними дополнительную прослойку, что



существенно увеличивает диапазон изменений этого расстояния (3 - 11 Å для  $n=6$  и 4 - 16 Å для  $n=12$ ) при небольших затратах энергии ( $\sim 0.3$  эВ). Необходимость реорганизации "облака" ДМСО при изменении расстояния Li-S приводит к появлению небольших ( $\sim 0.2$  эВ) потенциальных барьеров (рис. 1).

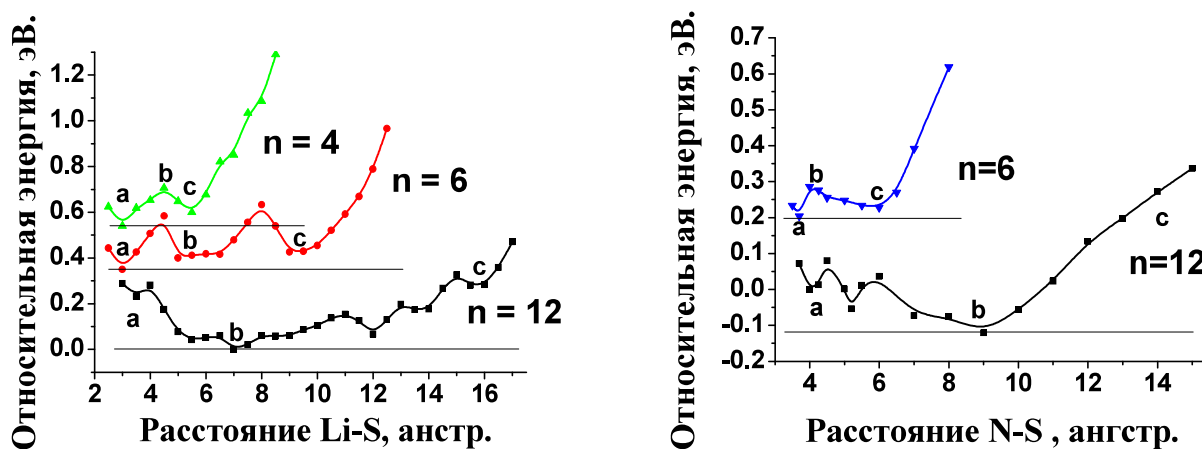


Рис. 1. Потенциальные кривые по расстояниям Li-S и N-S в системах с разным количеством ДМСО вокруг ионов. Горизонтальные линии - начала отсчета энергии для каждой из них.

Как и для  $\text{Li}^+$ , для  $\text{NH}_4^+$  характерным координационным числом в данных системах является 4, но вследствие наличия связей N-H расстояния N-O в первой координационной сфере аммония оказываются почти на 1 Å больше, чем Li-O в похожих конфигурациях (1.8 и 2.8 Å соответственно). В результате первая координационная сфера аммония по размеру больше, чем у лития, но основные тенденции отличаются мало. При наличии четырех молекул ДМСО разделение ионов в данной системе ведет к быстрому росту относительной энергии. При увеличении количества молекул ДМСО ( $n = 6$  и  $12$ ) не участвующие в формировании первой координационной сферы вокруг катиона молекулы растворителя по мере увеличения расстояния катион - анион создают между ними дополнительную прослойку, что существенно увеличивает диапазон изменений этого расстояния. При  $n = 6$  наиболее выгодна структура (а) с трехкратной координацией катиона по ДМСО, при увеличении расстояния N-S система перестраивает окружение катиона до четырехкратной координации по ДМСО и проходит через небольшой барьер, после чего энергия системы медленно меняется до расстояния  $\sim 7$  Å (рис. 1). При  $n = 12$  картина получается в основных чертах похожей, но "облако" ДМСО охватывает еще и фтор-углеродную цепочку. В такой системе катион может уходить от аниона на большое расстояние.

Данная работа выполнена на ВЦ ИПХФ РАН при финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-79-30054)

### Список литературы

- [1] P. Aldebert, M. Guglielmi, M. Pineri, Polym. J. 23 (1991) 399–406.
- [2] S. Sachan, C.A. Ray, S.A. Perusich, Polym. Eng. Sci. 42 (2002) 1469–1480.
- [3] E.A. Sanginov, E.Yu. Evshchik, R.R. Kayumov, Yu.A. Dobrovolskii, Russ. J. Electrochem. 51 (2015) 986–990.
- [4] R.R. Kayumov, L.V. Shmygleva, E.A. Sanginov, A.I. Karelin, A.P. Radaeva, A.S. Zyubin, T.S. Zyubina, D.V. Anokhin, D.A. Ivanov, Y.A. Dobrovolsky, Electrotransport properties of  $\text{NH}_4^+$ -Nafion plasticized by dimethyl sulfoxide, Electrochim. Acta, in press.
- [5] Becke A.D. // J.Chem.Phys. 1993. V.98. P. 5648.
- [6] Johnson B.J., Gill P.M.W., Pople J.A. // J.Chem.Phys. 1993. V.98. P.5612.
- [7] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, et al., Gaussian 09, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.

## **Квантово-химическое моделирование изменения структуры и свойств водорода при сжатии**

**Зюбин А.С.**

*Институт Проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия (zyubin@icp.ac.ru)*

### **Введение**

Еще в тридцатые годы прошлого века [1] с помощью модельных квантово-механических расчетов было показано, что при высоком давлении ( $\sim 250$  килобар) водород может переходить в металлическое состояние, в чем-то напоминающее щелочные металлы. Всплеск интереса к этой теме возник в 1968 году после публикации Ашкрофта [2], где с помощью модельных расчетов было показано, что металлический водород должен быть сверхпроводящим при высоких температурах (200 - 400 К) и может оказаться метастабильным, т.е. не переходить в газовую фазу при снятии давления. Ряд последовавших за этим теоретических работ (например, [3-7]) подтвердили возможность возникновения металлоподобного сверхпроводящего состояния, в наиболее поздних работах величина критической температуры была оценена в 217 К для структуры, соответствующей белому олову с координационным числом (КЧ) = 4 и расстояниями Н-Н  $\sim 0.99$  Å. При этом было отмечено, что при уменьшении давления от 5000 до 4500 кбар в колебательном спектре появляются мнимые частоты, что говорит о том, что структура должна измениться. Однако для моделирования была использована маленькая размножаемая ячейка, состоящая из четырех атомов, что делает данную модель недостаточно гибкой для перехода к другой конфигурации атомов. С начала 70-х годов начали проводиться и экспериментальные работы по получению металлического водорода как с помощью статического давления, так и методом ударного сжатия, но без особого успеха. Наконец, в 2017 году Диас и Сильвера [8] опубликовали статью, в которой сообщалось о достижении давления в 5000 килобар и получении металлического водорода, хотя капсула с образцом быстро разрушилась. Эта работа дает серьезные основания полагать, что металлический водород наконец получен. Поэтому представляет интерес моделирование изменения структуры водорода при постепенном увеличении плотности, может ли он сформировать решетки, аналогичные решеткам щелочных или благородных металлов (с КЧ = 8 и 12) и как будет вести себя при этом давление и энергия системы, т.е. имеются ли хотя бы намеки на возможность формирования метастабильного состояния. Выяснению этих вопросов с помощью современных квантово-химических подходов и посвящена данная работа.

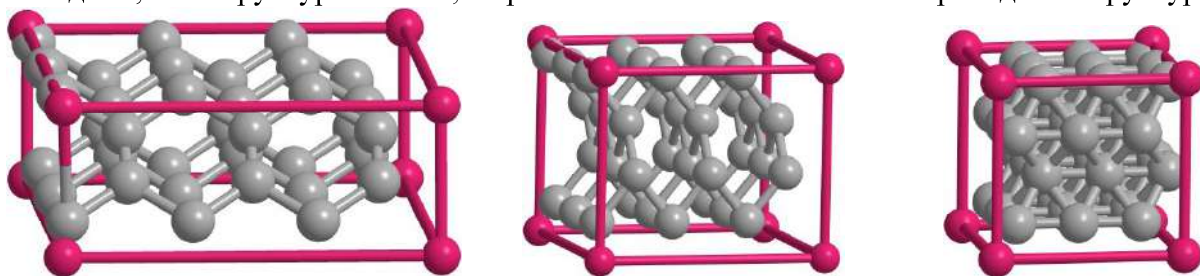
### **Методика расчетов**

В данной работе для моделирования энергии и строения изучаемой системы применен функционал плотности PBE [9] с периодическими граничными условиями с использованием программного комплекса VASP [10] (Vienna ab-initio simulation program). В качестве базиса применены проектированные плоские волны PAW [11] с соответствующим псевдопотенциалом. Предел по энергии ( $E_c$ ), определяющий полноту базисного набора, был увеличен до 800 эВ, а количество точек в  $k$ -пространстве - до 8 8 8 и 6 6 6 для размножаемых ячеек из 16-ти и 36-ти атомов, близких по форме к кубическим, и до 6,12,6 для "сплюснутых" ячеек. Для обеспечения возможных структурных изменений были использованы размножаемые ячейки с исходными структурами, соответствующими решеткам с КЧ = 8 и 12. В процессе оптимизации структуры варьировались не только координаты атомов, но и форма ячейки, а ее объем последовательно уменьшался, что вело к соответствующему увеличению плотности.

### **Результаты и обсуждение**

В качестве основного объекта моделирования была использована ячейка из 36-ти атомов. При плотности  $d \sim 1000$  кг/м<sup>3</sup> и ниже сжатый водород остается в виде двухатомных

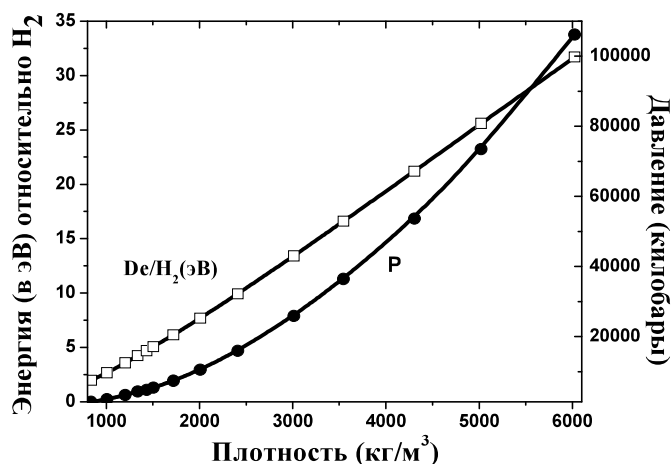
молекул. При возрастании плотности до  $1200 \text{ кг/м}^3$  и давления до 3300 килобар начинают формироваться плоские шестичленные циклы, и структура становится графитоподобной (рис. 1, **a**), но с разными длинами связей Н-Н:  $2 \times 0.77$  и  $4 \times 0.98 \text{ \AA}$ . При дальнейшем сжатии циклы начинают искажаться, и при плотности  $\sim 1400 \text{ кг/м}^3$  возникает другая структура практически с такой же энергией и четырехкратно координированными атомами Н, аналогичная рассмотренной в [6, 7] (рис. 1, **b**). При последующем сжатии она становится наиболее энергетически выгодной, и такая картина сохраняется до плотности  $\sim 2400 \text{ кг/м}^3$  и 16000 килобар, где появляется метастабильная конфигурация (**c**), в которой  $KЧ(Н)=12$  (рис. 1). При увеличении плотности до  $3500 \text{ кг/м}^3$  она становится наиболее выгодной. Структуру с  $KЧ(Н)=8$  тоже удается получить, но при плотности  $\sim 2000 - 3000 \text{ кг/м}^3$  она оказывается менее выгодной, чем структура с  $KЧ=4$ , а при более высокой плотности переходит в структуру (**c**).



(**a**)  $d=1205 \text{ кг/м}^3$ ,  $P=3354 \text{ кбар}$ ;      (**b**),  $d=1434 \text{ кг/м}^3$ ,  $P=4766 \text{ кбар}$       (**c**),  $d=3544 \text{ кг/м}^3$ ,  $P=35886 \text{ кбар}$

Рис. 1. Структуры водорода при разной плотности.

В заключение перейдем к наиболее интересному моменту - возможности существования метастабильного состояния для металлического водорода. На рис. 2



представлен график поведения относительной энергии и давления  $\text{H}_2$  при изменении плотности. Существенно, что во всем рассмотренном диапазоне эти характеристики монотонно растут с увеличением плотности, т.е. формирование метастабильного состояния для металлического водорода вряд ли возможно, и он может существовать лишь при наличии высокого давления, например в недрах планет-гигантов, таких как Юпитер и Сатурн.

Рис. 2. Изменение энергии и давления  $\text{H}_2$  при возрастании плотности.

### Список литературы

- [1] E. Wigner, H. B. Huntington. J. Chem. Phys. 3 (1935) 764.
- [2] N.W. Ashcroft. Phys. Rev. Lett. 21 (1968) 1748.
- [3] В.Л. Гинзбург. УФН 103 (1971) 87.
- [4] Е.Г. Бровман, Ю. Каган, А. Холас. ЖЭТФ 62 (1972) 1492.
- [5] Yu. Kagan, V.V. Pushkarev, A.Holas. JETP 46 (1977) 511.
- [6] Н.Н. Дегтяренко, Е.А. Мазур. ЖЭТФ 104 (2016) 329.
- [7] Н.А. Кудряшов, А.А. Кутуков, Е.А. Мазур. ЖЭТФ 104 (2016) 488.
- [8] R.P. Dias, I.F. Silvera. Science (2017) DOI: 10.1126/science.aal1579.
- [9] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Letters. 77 (1996) 3865.
- [10] G. Kresse, J. Furthmüller. Comput. Mat. Science. 6 (1996) 15.
- [11] G. Kresse, D. Joubert. Phys. Rev. B. 59 (1999) 1758.

## **Квантово-химическое моделирование неводных полимерных электролитов на основе нафiona и наноструктурированных электродов на основе углерода и кремния для Li-ионных аккумуляторов.**

**Зюбина Т.С., Зюбин А.С., Сангинов Е.А., Каюмов Р.Р., Добровольский Ю.А.**

*Институт Проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия (zyubin@icp.ac.ru)*

Было проведено моделирование на молекулярном уровне основных стадий физико-химических процессов, происходящих в композитных наноструктурированных материалах для Литий - Ионных Источников Тока (ЛИИТ) : электродов на основе углерода и кремния (наночастицы, нанотрубки, нанопроволоки и кристаллические поверхности) и твердых и полимерных электролитов.

### **Введение**

Создание недорогих, долговечных и энергоемких электрохимических источников питания включает в себя поиск новых типов электродов и электролитов. Одноэлектронные проводящие полимерные электролиты привлекают внимание из-за возможности их потенциального применения в электрохимических источниках энергии. В данной работе изучены особенности переноса ионов в полимерных электролитах на основе нафiona, пластифицированного диметилсульфоксидом (XNafion \* nDMSO, X = Li, Na, K, Rb, Cs, n = 8, 12). Определены структура и межмолекулярное взаимодействие в нафионоподобных замещенных иономерах для оценки барьеров миграции катионов. Объяснено наличие экстремумов на зависимостях как проводимости, так и энергии активации проводимости от радиуса катиона для мембран XNafion, пластифицированных ДМСО, в сериях  $X^+ = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$ . Расчетное значение энергии активации миграции катионов хорошо согласуется с результатами экспериментов.

Литий-ионные аккумуляторы являются наиболее перспективными на сегодняшний день для использования в портативной электронике, переносных электроинструментах, электрических транспортных средствах. Увеличение емкости отрицательного электрода по отношению к ионам лития – одно из направлений улучшения их характеристик. На настоящий момент, поиск некристаллических форм анодов, способных сохраняться в процессе литирования - делитирования, состоящих из наночастиц, армирующих элементов, прочно удерживающих кластеры кремния и не разрушающихся литием представляется перспективным. Здесь предпочтительны квазидвухмерные материалы на основе наночастиц кремния и углеродных нитей или бумаги. Они могут обеспечить объемное расширение кремния и улучшенный перенос электронов.

### **Методика**

Квантово-химическое моделирование было выполнено в кластерном приближении с использованием гибридных функционалов плотности PBE, B3LYP и wB97XD с валентно-двухэкспонентным базисом 6-31G(d,p) с помощью программного комплекса GAUSSIAN-09. При использовании программного комплекса VASP для расчета выбирался предел по энергии равный 400-800 эВ для оптимизации геометрии и 200 эВ в рамках неэмпирической молекулярной динамики (MD/PBE/PAW). Волновая функция бралась в виде смеси компонент разной мультиплетности, вклады которых определялись по минимуму полной энергии, с базисом проектированных плоских волн PAW с соответствующим псевдопотенциалом. Для учета периодических граничных условий в качестве размножаемых в пространстве использованы фрагменты величиной от 2 до 350 атомов.

Для кристаллического кремния моделирование дает значение средней энергии связи атомов в кристалле кремния равное 4.57 эВ/ат, что составляет 98% от экспериментального значения теплоты формирования равного 4.64 эВ. Таким образом, энергетическую погрешность расчета можно оценить в 2%. Рассчитанное значение параметра ячейки

кристаллического кремния равно  $a=5.47 \text{ \AA}$ , что лишь на 1% превышает экспериментальную величину ( $5.43 \text{ \AA}$ ). Аналогичные расчеты для металлического лития дают  $a = 3.44 \text{ \AA}$  (при  $K=8 \times 8 \times 8$ ) и энергию разделения на атомы 1.59 эВ, что составляет 98% от экспериментальных значений (при 298,15 K)  $a = 3.50 \text{ \AA}$  и 1.65 эВ, соответственно. Рассчитанные для кристалла  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  структурные параметры ( $a = b = 8.79 \text{ \AA}$  и  $c = 12.80 \text{ \AA}$ ) хорошо (в пределах 1%) согласуются с экспериментом ( $a = b = 8.72 \text{ \AA}$  и  $c = 12.63 \text{ \AA}$ ). Расчетные значения, используемые в программных комплексах VASP и GAUSSIAN, для средних энергий связи и расстояний дают согласующиеся с точностью до 0.02–0.04 эВ и 0.005–0.01  $\text{ \AA}$  результаты, соответственно. Отличия результатов расчетов на уровнях B3LYP/6-31G(d,p), PBE/6-31G(d,p) и PBE/PAW не превышают 0-2% в расстояниях и 1-13 % - в энергиях.

### Результаты и обсуждение

Согласно результатам расчетов композитные кремний –углеродные материалы типа нанокластеров кремния, армированных углеродными нитями (с сильной адгезией между волокнами углерода и наночастицами  $\text{Si}_n$  типа бесконечных нановолокон  $[\text{Si}_n\text{C}_m]_k$ ) могут быть перспективны в качестве анодов в литий-ионных источниках тока. К практическому использованию рекомендуются аноды с наноразмерными частицами кремния, прошедшие не менее 3-4 циклов литирования-делитирования (поскольку после предварительного циклирования они меняют объем не более, чем на 6-8%). Мембраны типа LiНафион \*nДМСО перспективны с точки зрения транспорта ионов лития (барьеры миграции лития уменьшаются с ростом n и близки к 0.2-0.3 эВ для  $n = 8 - 18$ ). Стержни и нанокластеры из кремния имеют ширину запрещенной зоны близкую к нулю, их электронная проводимость лучше, чем у кристаллов кремния. Электроды в виде кремний-углеродной бумаги, тонкие кремниевые аморфные пленки на подложке из карбида кремния и волокна из карбида кремния (которые могут быть использованы как армирующий материал для литий-поглощающих анодов) и полимерные электролиты в виде LiНафион\*nДМСО (которые по своим свойствам предпочтительнее твердых) могут быть рекомендованы как новые перспективные объекты для использования при создании литиевых аккумуляторов. Для кремний углеродных анодов рекомендуемый расчетом наиболее эффективный рабочий интервал составляет  $0.5 \leq \text{Li}/\text{Si} \leq 2$ , при этом рекомендуется использовать аноды либо предварительно циклированные (3-4 цикла), либо с нанесением на подложку литий-кремниевых композитов в соотношении  $\text{Li}/\text{Si} \sim 1/2$

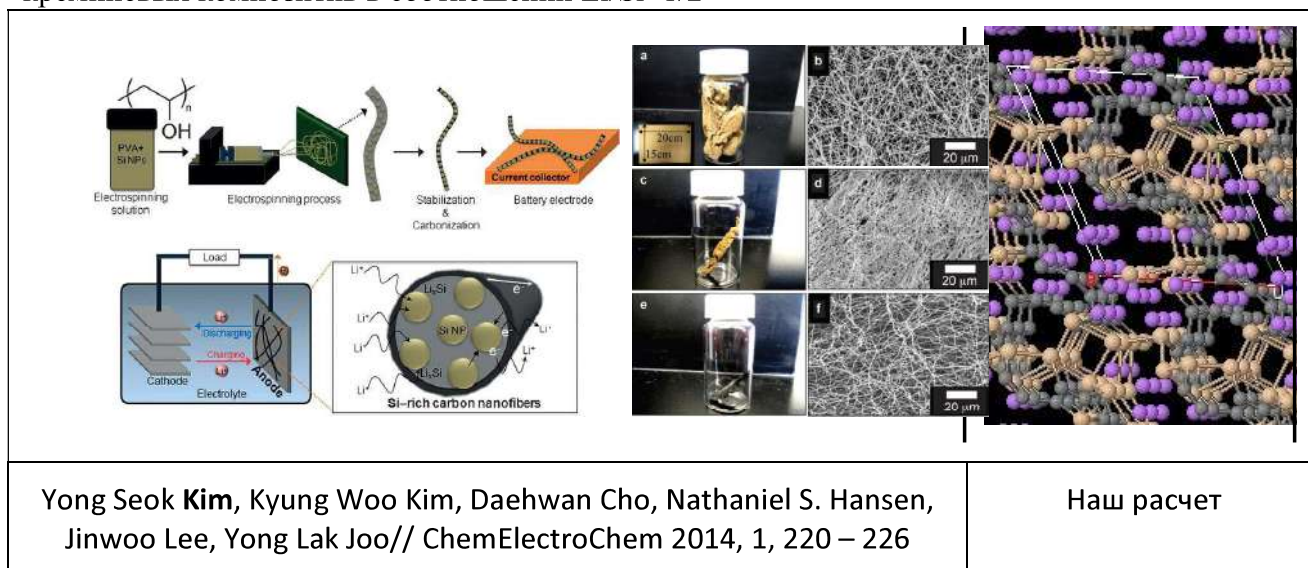


Рис. 1. Рассчитанная структура кремний-углеродной бумаги.

Данная работа выполнена на ВЦ ИПХФ РАН при финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-79-30054)

## Расчеты кинетических констант разряда катионов в нейтральных и кислых растворах сульфата цинка

**Колесников А.В., Цыганова И.В.**

Челябинский Государственный университет, Челябинск, Россия (avkzinc@csu.ru)

### Введение

Особый интерес для гидрометаллургии цинка представляют высокомолекулярные органические вещества, которые наряду с другими примесями постоянно присутствуют в растворах. На стадию электролиза с целью повышения эффективности процесса (снижения отрицательного влияния сурьмы, мышьяка и других, уменьшения попадания кислоты в атмосферу цеха и т.д. ) вместе с лакрицей, костным клеем вводят анионное поверхностно-активное вещество (ПАВ) – лигносульфонат (ЛСТ), а на стадию гидролитической очистки дозируют флокулянты. Целью работы было получение данных кинетических констант разряда катионов из нейтральных и кислых растворах сульфата цинка, в том числе и в присутствии ПАВ.

### Методика эксперимента

Электрохимические исследования проводили на электролитах: нейтральном и кислом, содержащем, соответственно, 0.25M ZnSO<sub>4</sub> и 0.25M ZnSO<sub>4</sub> + 18 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. В электролиты добавляли анионные (лигносульфонат) и катионные (флокулянтбесфлок 6645) органические поверхностно-активные вещества (ПАВ). Потенциостатические, гальваностатические данные и снятие поляризационных кривых в динамическом режиме проводили на потенциостате «PotentiostatP-30Jcom. фирмы «Elins». Измерения проводили при комнатной температуре без перемешивания и при интенсивном перемешивании магнитной мешалкой.

### Результаты и обсуждение

При снятии полной поляризационной емкости в динамическом режиме методом быстрого заряжения для нейтрального электролита были показаны следующие результаты (табл.1). Следует отметить, что интенсивное перемешивание раствора позволило снижать полную поляризационную емкость, а добавки ПАВ увеличивали ее.

Табл. 1. Показатели полной поляризационной емкости  $K \cdot 10^{-3} \text{ Ф/см}^2$ . Нейтральный электролит

Без перемешивания				С перемешиванием		
Развертка, мВ/с	Без ПАВ	Добавка катионного ПАВ, 25 мг/л	Добавка анионного ПАВ, 80 мг/л	Без ПАВ	Добавка катионного ПАВ, 25 мг/л	Добавка анионного ПАВ, 80 мг/л
1000	3.68	5.47		2.51	3.30	
200	22.0		66,7			43

В табл.2 приведены данные полной поляризационной емкости, полученной для кислого электролита в присутствии анионных органических ПАВ.

Табл. 2. Показатели полной поляризационной емкости  $K \cdot 10^{-3} \text{ Ф/см}^2$  в условии перемешивания

Скорость развертки, мВ/с	Дозировка анионных ПАВ, мг/л				
	0	10	20	40	80
1000	2,42		2.86		2.58
2000	1.12	1.4	1.5	2.4	2.27

С увеличением скорости развертки до 2000 мВ/с показатели полной поляризационной емкости снижались, однако они были на один-два порядка выше, чем величины емкости

двойного слоя. Как отмечено в работе [1], в условиях протекания существенного фарадеевского тока определяется полная поляризационная емкость, представляющую сумму емкостей двойного электрического слоя и емкости электрохимической реакции. Таким образом, по данным полной поляризационной емкости можно видеть ее возрастание при дозировке к электролиту органических веществ. Так как органические ПАВ, по данным публикации [1], должны снижать емкость двойного слоя, то в нашем случае можно принять их влияние на вторую составляющую полной поляризационной емкости - на емкость электрохимической реакции.

Для получения величин токов обмена и коэффициентов переноса проведены измерения в гальваностатическом режиме при постоянных величинах катодного тока от 0 до 15 (начало процесса) и с 15 до 30 мА/см<sup>2</sup> (конец процесса). В табл.3 показаны расчетные данные токов обмена ( $i_o$ ) и коэффициентов переноса ( $\alpha$ ) при электролизе для нейтрального электролита, а табл.4 – в случае кислого электролита.

Табл. 3. Величины токов обмена ( $10^{-4} i_o, A/cm^2$ ) и коэффициентов переноса ( $\alpha$ ). Нейтральный электролит

Без перемешивания, без ПАВ	Период электролиза	$\alpha$	$i_o$	С перемешиванием, без ПАВ	Период электролиза	$\alpha$	$i_o$
	начало	0.222	15.31		начало	0.30	2.20
	конец	0.083	45.08		конец	0.123	19.36

Табл. 4. Величины токов обмена ( $10^{-4} i_o, A/cm^2$ ) и коэффициентов переноса. Кислый электролит

Без перемешивания, без ПАВ		$\alpha$	$i_o$	С перемешиванием, без ПАВ		$\alpha$	$i_o$
	начало	0.264	4,37		начало	0.241	6,46
	конец	0.14	21.09		конец	0.127	24.90

Коэффициенты переноса во всех случаях выше при проведении электролиза нейтрального раствора при интенсивном перемешивании, которые показывают сдвиг в двойном электрическом слое потенциального барьера в сторону катодной плоскости и возрастание поляризации.

По данным табл. 4 можно отметить более низкие токи обмена при использовании кислого электролита в условиях отсутствия перемешивания, чем для нейтрального электролита (табл.3), что связано с блокировкой поверхности катода выделяющимся газообразным водородом. Перемешивание позволяет снимать с поверхности катода пузырьки газообразного водорода, увеличивая поверхность реагирования.

При проведении электролиза кислого и нейтрального раствора с повышением плотности тока и, следовательно, с возрастанием поляризации (перенапряжения) происходит снижение коэффициентов переноса и увеличение токов обмена (табл.3,4) В этом случае скорость разряда катионов в меньшей степени зависит от величины перенапряжения. Считают, что в этом случае процесс электролиза частично переходит в без активационный режим [1]. Возрастание тока обмена связано с повышением неполяризуемости электрода.

В работе показано, что интенсивное перемешивание кислого электролита заметно снижает поляризацию. Такой факт свидетельствует о том, что процесс разряда катионов лимитирует уже не стадия миграции катионов к отрицательному катоду, как в случае нейтрального электролита, а диффузия и массоперенос катионов.

### Список литературы

1. Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А. Теоретическая электрохимия / Под ред. А.Л. Ротиняна. – Л.: Химия, 1981, - 424 с.

## **Коррозия в растворах минеральных кислот тонких пленок Ti-B-N, полученных методом реактивного магнетронного напыления.**

**Коробов И.И., Калинин Г.В., Иванов А.В., Дремова Н.Н.,  
Бельмесов А.А., Шилкин С.П.**

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия (korobov@icp.ac.ru)*

### **Введение**

Нанокompозитные покрытия состава Ti-B-N вызывают большой практический интерес благодаря высоким механическим свойствам (твердость, устойчивость к истиранию) по сравнению с монокристаллическими покрытиями из TiB<sub>2</sub> или TiN [1]. Однако, в отличие от покрытий из диборида титана, коррозионная устойчивость которых в растворах минеральных кислот изучена достаточно подробно [2, 3], сведения о химической коррозии покрытий Ti-B-N в литературе практически отсутствуют. Целью настоящей работы является исследование коррозии в растворах минеральных кислот: HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> тонких пленок, содержащих титан, бор, азот, полученных методом реактивного магнетронного распыления мишени TiB<sub>2</sub> в атмосфере аргон-азотной смеси.

### **Методика эксперимента**

Изучение коррозионной устойчивости Ti-B-N в минеральных кислотах (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) проводилось на тонкопленочных образцах, нанесенных на подложки из монокристаллического кремния, при температуре кислотных растворов 25°C. Исходные пленки толщиной ~ 1 мкм были получены методом реактивного магнетронного напыления с использованием горячепрессованной мишени из диборида титана диаметром 70 мм в атмосфере газовой аргон-азотной смеси (85% Ar – 15% N<sub>2</sub>) при давлении в реакционной камере 1.1×10<sup>-3</sup> Торр, температуре подложек 350°C и отрицательном потенциале смещения на подложках -50 V. Геометрическая площадь поверхности напыленных пленок составляла 100-150 мм<sup>2</sup>, масса пленок 0.5-2.0 мг.

Аттестация объектов исследования как после проведения магнетронного синтеза, так и в процессе исследования коррозионной устойчивости проводилась с использованием методов рентгенофазового, электронно-микроскопического и энергодисперсионного анализов, ИК-спектроскопии, а также с применением атомно-силовой микроскопии.

Для изучения коррозионной устойчивости образец пленки Ti-B-N помещался в 10 мл раствора кислоты и для определения скорости коррозии через определенные временные интервалы микробюреткой объемом 0.1 мл отбиралась проба для установления количества перешедшего в раствор титана. Для определения содержания титана в растворе использовался метод атомно-абсорбционной спектроскопии (прибор-анализатор МГА-915), обеспечивающий относительную погрешность определения титана ± 10%. При расчете скорости коррозии количество перешедшего в раствор титана относили к величине геометрической поверхности образца и времени эксперимента.

### **Результаты и обсуждение**

По данным рентгенофазового анализа как в исходных пленках, так и в пленках после коррозионных исследований наблюдаются слабовыраженные пики, относящиеся к нитриду титана и к гексагональному нитриду бора при отсутствии рефлексов диборида титана. Это также подтверждается результатами ИК-спектроскопических исследований.

По результатам атомно-силовой микроскопии рельеф поверхности пленок Ti-B-N (шероховатость) характеризуется среднеквадратичной величиной пиков, равной 0.47 нм, что меньше, чем для пленок TiB<sub>2</sub>, полученных ранее в атмосфере чистого аргона – 0.57 нм [3].

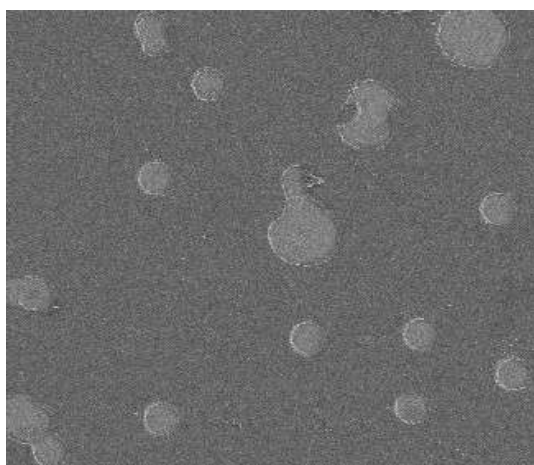


Соотношение основных компонентов в исходных пленках и после коррозии по результатам энергодисперсионного анализа практически одинаково в пределах погрешности данного метода (Ti – 6.0–8.0, B – 38.0–43.0, N – 44.0–48.0).

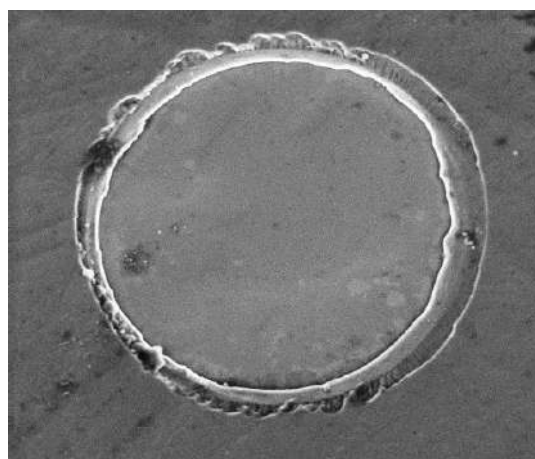
В табл. 1 приведены скорости коррозии пленок Ti-B-N в различных минеральных кислотах разной концентрации и значения потери веса пленки в процессе растворения. Установлено, что процесс коррозии пленок Ti-B-N протекает по линейному закону от времени, и практически прекращается через 80-120 часов, в зависимости от состава кислоты, размера и веса образца. Весовой процент растворившейся пленки во всех кислотах составляет в среднем 15% (табл.1). Типичное электронно-микроскопическое изображение поверхности пленок Ti-B-N после коррозии в минеральных кислотах (рис.1а) наглядно отображает соотношение прокорродированной части пленки (светлые поля) и устойчивой к коррозии (темное поле). На рис.1б светлое поле - кремниевая подложка, что подтверждено энергодисперсионным анализом. Это может быть объяснено тем, что ко времени окончания процесса оставшаяся устойчивой к коррозии поверхность пленки (~85%) покрыта гексагональным нитридом бора, практически нерастворимым в минеральных кислотах.

Табл. 1. Результаты изучения коррозии пленок Ti-B-N в растворах минеральных кислот.

Кислота		Скорость коррозии, мкг Ti (в растворе) / мм <sup>2</sup> (пленки)·мин	Весовой процент растворившейся пленки
HCl	1,2 М	$0,70 \cdot 10^{-4}$	13
	4,0 М	$1,22 \cdot 10^{-4}$	16
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,0 М	$0,68 \cdot 10^{-4}$	15
	4,0 М	$1,61 \cdot 10^{-4}$	18
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1,0 М	$0,46 \cdot 10^{-4}$	16
	3,8 М	$1,73 \cdot 10^{-4}$	15
HNO <sub>3</sub>	1,0 М	$0,85 \cdot 10^{-4}$	16
	4,0 М	$3,65 \cdot 10^{-4}$	18



а



б

Рис. 1. Типичное электронно-микроскопическое изображение поверхности пленок Ti-B-N после коррозии в минеральных кислотах (а – увеличение 300, б – увеличение 5500).

#### Список литературы

- [1] P. Karuna Purnapu Rupa, P.C. Chakraborti, S.K. Mishra // Thin Solid Films. 2014. V. 564. P. 160–169.
- [2] И.И. Коробов, Г.В. Калинин, А.В. Иванов, Н.Н. Дремова, Р.А. Андриевский, С.П. Шилкин // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 4. С. 382 – 385.
- [3] И.И. Коробов, Г.В. Калинин, А.В. Иванов, Н.Н. Дремова, А.А. Винокуров, С.П. Шилкин, Р.А. Андриевский // Неорганические материалы. 2017г. Т. 53. №5. С. 556 – 560.

## Углеводороды под давлением: фазовая диаграмма и новые соединения

**Наумова А.С.<sup>1,2</sup> Лепёшкин С.В.<sup>1,3</sup> Оганов А.Р.<sup>1,2,4</sup>**

<sup>1</sup>Сколковский Институт Науки и Технологий, Инновационный Центр Сколково, Москва, Россия ([naumova.nastasiya@gmail.com](mailto:naumova.nastasiya@gmail.com))

<sup>2</sup>Московский Физико-Технический Институт, Долгопрудный, Московская Область, Россия

<sup>3</sup>Физический Институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

<sup>4</sup>Международный Центр Исследования Материалов, Северо-Западный Политехнический Университет, Сиань, Китай

Понимание поведения системы С-Н под высоким давлением необходимо из-за её важности в таких областях, как органическая, био- и нефтехимия, химия планет-гигантов, материалы для хранения водорода и др. В рамках этой работы мы провели систематическое исследование фазовой диаграммы зависимости системы С-Н в широком диапазоне давлений (до 400 ГПа) и температур (до 3000 К) с помощью эволюционного алгоритма предсказания структур USPEX и *ab initio* расчётов. Показано, что термодинамически стабильными являются только предельные углеводороды. Были предсказаны новые метан-водородные сокристаллы:  $2\text{CH}_4 * \text{H}_2$  (*I4/m* пространственная группа симметрии), ранее полученный экспериментально, стабильный при давлениях от 2 до 90 ГПа при 0 К, и два новых термодинамически стабильных соединения  $2\text{CH}_4 * 7\text{H}_2$  (*P-3m1* пространственная группа симметрии) и  $\text{CH}_4 * 9\text{H}_2$  (*Сm* пространственная группа симметрии), потенциально являющиеся перспективными материалами для хранения водорода. Показано, что *P2<sub>1</sub>/c* фаза метана стабильна при давлениях < 8 ГПа; *P-3m* и *Сmca* фазы кристаллического графана (СН) термодинамически стабильны при 7-18 и 18-50 ГПа и 0 К, соответственно; полиэтилен (СН<sub>2</sub>) имеет узкий диапазон стабильности. Также в рамках данной работы была построена *p-T*-фазовая диаграмма системы С-Н и *p-T* фазовая диаграмма метана (СН<sub>4</sub>).

## Исследование модификации мембран Нафион сульфированным сшитым полистиролом

**Новикова К.С.<sup>1</sup>, Сангинов Е.А.<sup>1</sup>, Добровольский Ю.А.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт Проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия ([kscenia-4@mail.ru](mailto:kscenia-4@mail.ru))

### Введение

Перспективным подходом для управления морфологией и транспортными свойствами протонпроводящих мембран является модификация, обеспечивающая жесткую фиксацию разветвленной сетки транспортных каналов, образованных при набухании мембраны. Можно ожидать, что такая фиксация каналов позволит предотвратить их разрушение при высушивании и, соответственно, окажет значительное влияние на протонную проводимость при низком влагосодержании. Одним из способов, позволяющих эффективно управлять структурой транспортных каналов мембран, является их модификация протяженными 1- и 2D – наноструктурами [1,2]. Другой способ управления структурой мембран заключается в синтезе протонпроводящих полимерных добавок внутри транспортных каналов набухшей мембраны [3,4]. Целью данной работы являлось развитие метода *in situ* модификации мембран Нафион путем формирования в их транспортных каналах трехмерной сетки полиэлектролитов на основе сульфированного полистирола (ПС), обеспечивающего эффективную модификацию и однородное формирование полимерной добавки по всему объему протонпроводящей мембраны Нафион. Для достижения этой цели для пластификации мембран и последующего синтеза ПС в их матрице в работе были использованы смешанные растворители на основе диметилсульфоксида (ДМСО), обеспечивающего хорошую совместимость с ПС и набухание полимерной матрицы.

### Методика эксперимента

Для получения модифицированных сульфированным ПС мембран исходную мембрану Нафион в  $\text{Na}^+$ -форме выдерживали при комнатной температуре в растворе стирола с дивинилбензолом в присутствии инициатора в смеси полярных растворителей в течение 30 мин, а затем при  $60^\circ\text{C}$ . После модификации образцы промывали и высушивали. Сульфирование проводили в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $90^\circ\text{C}$ .

### Результаты и обсуждение

В работе проведены исследования по развитию метода *in situ* модификации перфторированных мембран Нафион путем формирования в транспортных каналах Нафиона трехмерной сетки протонпроводящего полимерного электролита на основе сульфированного сшитого полистирола, оптимизированы условия их модификации. Показано, что использование смешанных растворителей, обеспечивающих с одной стороны эффективное набухание мембраны и сшитого полистирола, а с другой диффузию неполярных мономеров (стирола и дивинилбензола) в гидрофильные транспортные каналы матрицы, позволяет получать образцы с однородным распределением допанта по толщине мембраны при невысокой степени модификации. Наиболее оптимальным оказалось использование смеси диметилсульфоксида и изопропанола. Получены образцы модифицированных мембран с содержанием сульфированного сшитого полистирола до 30 мас.% и обменной емкостью (ОЕ) 1.78 ммоль/г (Табл. 1), что почти в два раза превышает емкость исходной мембраны. По данным ИК-спектроскопии, в водонасыщенных образцах мембран отсутствует полоса поглощения при  $907\text{ см}^{-1}$  (характерная для  $\text{S}=\text{O}$  колебаний недиссоциированной сульфогруппы), что свидетельствует о диссоциации сульфогрупп внедренного полистирола в мембране Нафион, несмотря на сильноокислую среду, и, соответственно, возможности участия подвижных протонов полиэлектролита в ионном транспорте. Благодаря увеличенной концентрации носителей заряда, модифицированные образцы характеризуются увеличенным влагосодержанием в широком диапазоне влажности и повышенной протонной проводимостью. Максимальная проводимость наблюдается для образца с наибольшей ОЕ (1.78 ммоль/г) и достигает  $0.25\text{ См/см}$ . При этом транспортные свойства мембран практически не зависят от условий их модификации. ОЕ и содержание воды являются основными параметрами мембран, определяющими их проводимость.

Табл. 1. Свойства мембран Нафион, модифицированных сульфированным полистиролом.

№	$w_{\text{PS}}$ , мас. %	ОЕ, ммоль $\text{SO}_3\text{H/г}$	Набухание мембран в воде, мас. %	Проводимость мембран в воде, $\text{См/см } 25^\circ\text{C}$
1	0	0.95	32	0.07
2	0.5	0.98	28	0.08
3	2.1	1.09	32	0.09
4	3.9	1.18	39	0.11
5	4.9	1.28	40	0.12
6	9.0	1.16	36	0.13
7	23	1.78	49	0.25

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-79-30054).

### Список литературы

- [1] B. Zhang, Y. Cao, S. Jiang, Z. Li, G. He, H. Wu // *J. Membrane Sci.* 2016. V. 518. P. 243–253.  
 [2] Y. Yao, L. Ji, Z. Lin, Y. Li, M. Alcoutlabi, H. Hamouda, X. Zhang // *ACS Appl. Mater. Inter.* 2011. V. 3. P. 3732–3737.  
 [3] Z. Florjanczyk, E. Wielgus-Barry, Z. Poltarzewski // *Solid State Ionics.* 2001. V. 145. P. 119–126.  
 [4] Arslanova A.A., Sanginov E.A., Dobrovolskii Y.A. // *Russ. J. Electrochem.* 2018. V. 54. P. 368–373.

## **Исследование протонной проводимости в системе на основе пара-толуолсульфонокислоты и поливинилового спирта**

**Писарева А.В., Писарев Р.В., Добровольский Ю.А.**

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия (anyuta@icp.ac.ru)*

*Центр компетенций НТИ по технологиям новых и мобильных источников энергии*

*при Институте проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

### **Введение**

В последнее время полимерные сульфокислоты находят широкое практическое применение в качестве протонпроводящих твердых электролитов в топливных элементах, сенсорах и ионисторах. Изучение происходящих в них электрохимических процессов переноса протона представляет собой актуальную проблему, как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. В работе [1] авторы получили полимерные электролиты на основе 4-метилбензолсульфонокислоты и поливинилового спирта, сшитые глутаровым альдегидом. Как показали исследования протонной проводимости, увеличение концентрации кислоты в электролите приводит к росту проводимости до 10<sup>-2</sup> См/см, в то время как проводимость исходного полимерного поливинилового спирта не превышает 10<sup>-5</sup> См/см при высокой влажности. Так как полимерный электролит является сложной системой, то общая проводимость системы включает в себя проводимость полимерной цепи, добавок, сшивающих агентов, а также их зависимость от взаимного влияния компонентов и условий внешней среды. Поскольку элементарные стадии протонного переноса в полимерном электролите на настоящий момент представляют малоизученную область, мы исследовали этот процесс на примере отдельного индивидуального соединения п-толуолсульфонокислоты и при введении ее в матрицу поливинилового спирта.

### **Результаты и обсуждение**

Исследована зависимость протонной проводимости п-толуолсульфонокислоты от влажности и температуры окружающей среды. Исследована гидратация кислоты при повышении влажности. Показано, что моногидрат – твердое кристаллическое соединение стабилен до 42 отн. %, при дальнейшем повышении влажности начинается рост количества молекул адсорбированной воды, и соединение растворяется в избыточной воде: тетрагидрат – жидкость (влажность – 47 % отн.). Проводимость при 298 К и влажности 42 % отн. составляет 1.2•10<sup>-5</sup> См/см, Еакт. в интервале 10–42 отн. % составляет 0.5–0.7 эВ.

Так как использование твердой п-толуолсульфонокислоты крайне ограничено ее гигроскопичностью, мы попробовали ввести ее в матрицу поливинилового спирта. Нами были получены прозрачные полимерные электролиты с проводимостью 10<sup>-4</sup>–10<sup>-2</sup> См/см при влажности 60–95 отн. %. Полученные пленки растворимы в воде, для получения их нерастворимой форме требуется дополнительное модифицирование.

### **Благодарности**

*Работа выполнена по теме Государственного задания № 0089-2019-0007.*

### **Список литературы**

- [1] G.G. Kumar, P. Uthirakumar, K.S. Nahm, R.N. Elizabeth // Solid State Ionics. 2009. V. 180. Iss. 2–3. P. 282-287. DOI: 10.1016/j.ssi.2008.12.018

## Протонная проводимость сульфированных полифенилхиноксалинов

**Писарева А.В., Писарев Р.В., Беломоина Н.М.<sup>1</sup>, Булычева Е.Г.<sup>1</sup>, Добровольский Ю.А.**

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия (anyuta@icp.ac.ru)*

*Центр компетенций НТИ по технологиям новых и мобильных источников энергии при Институте проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

<sup>1</sup>*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия*

### Введение

Синтез новых полимерных протонпроводящих электролитов, являющихся одним из основных компонентов топливных элементов (ТЭ), привлекает значительное внимание исследователей [1]. Особенно интенсивно ведутся работы по созданию протонпроводящих электролитов на основе сульфированных ароматических конденсационных полимеров [2].

Среди ароматических конденсационных полимеров, используемых для получения полимерных протонпроводящих мембран, работ посвященных полифенилхиноксалинам (ПФХ) мало, несмотря на то, что ПФХ отвечают таким важным требованиям, как высокая термо- и окислительная стабильность, высокая температура стеклования, хорошие пленкообразующие свойства, благодаря растворимости в органических растворителях и легкость полимераналогичных превращений. В опубликованных работах, посвященных электрохимическим характеристикам мембран на основе СПФХ, нет планомерных исследований зависимости протонной проводимости этих мембран от степени сульфирования, температуры и влажности.

### Результаты и обсуждение

В настоящей работе рассмотрены влагоемкость, термические свойства и протонная проводимость сульфированных полифенилхиноксалинов с различным содержанием серы. Синтез ПФХ был осуществлен на основе 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксида и 1,4-бис(фенилглиоксалил)бензола, проведено сульфирование этого полимера смесью концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с олеумом и получены пленки СПФХ для исследований.

Согласно данным термоанализа, пленки высушенные при влажности 20 отн. % содержат от 5–10 % воды и устойчивы до 300°C, исходный ПФХ до 300°C не разлагается.

Проводимость исходного ПФХ в виде порошка и пленки не превышает 10<sup>-8</sup> См/см даже при влажности 95 отн. %. Исследование влияния влажности окружающей среды на проводимость в таблетированной форме из порошков исходных СПФХ показало, что протонная проводимость при увеличении влажности возрастает до 10<sup>-4</sup> См/см для СПФХ-5.5 масс. % серы. Энергия активации проводимости при влажности 42 отн. % составляет 0.4 эВ и снижается до 0.2 эВ при 95 отн. %.

Показано, что протонная проводимость СПФХ при влажности окружающей среды 98 отн. % достигает значений 10<sup>-6</sup>–10<sup>-3</sup> См/см в зависимости от степени сульфирования. Проведены долгосрочные измерения на пленочных образцах (в течение 7 лет) протонной проводимости СПФХ с различной степенью сульфирования. Так протонная проводимость СПФХ-9 масс. % серы после длительного хранения достигает 6\*10<sup>-4</sup> См/см при 98 отн. %.

### Благодарности

*Работа выполнена по теме Государственного задания № 0089-2019-0007.*

### Список литературы

- [1] Rusanov, A.L., Belomoina N.M., Bulycheva E.G., Yanul N.A., Likhatchev, D.Yu., Dobrovolskii Yu.A., Iojoiu C., Sanchez, J.Y., Voytekunas, V.Yu., Abadie, M.J.M. // High Performance Polymers. 2008. V. 20. Iss. 6. P. 627-641. DOI: 10.1177/0954008307082446
- [2] Belomoina N.M., Rusanov, A.L., Yanul, N.A., Kirsh, Y.E. // Vysokomol. Soed. Ser. B. 1996. V. 38. Iss. 2. P. 355-358.

## Синтез и исследование структуры солей м-крезолсульфокислоты с катионами $\text{NH}_4^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Rb}^+$ и $\text{Cs}^+$ методами РСА и колебательной спектроскопии

**Писарева А.В., Шилов Г.В., Писарев Р.В., Карелин А.И., Добровольский Ю.А.**

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия (anyuta@icp.ac.ru)*

*Центр компетенций НТИ по технологиям новых и мобильных источников энергии при Институте проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

### Введение

Ранее в работе [1] нами была исследована 2-гидрокси-4-метилбензолсульфокислота: определены ее молекулярная и кристаллическая структуры и протонная проводимость. Было показано, что при влажности 60 отн. % проводимость кислоты возрастает до  $10^{-3}$  См/см. Проведенные ИК-спектроскопические исследования ароматических сульфокислот свидетельствуют о том, что принадлежащие колебательным переходам протонгидратного комплекса и сульфогруппы полосы отличаются высокой интенсивностью, вследствие чего достаточно легко обнаруживаются на фоне менее интенсивных полос фенильной группы и ее органических заместителей. Интерпретация колебательных спектров заметно усложняется при включении в систему Н-связей ОН-заместителей. Наиболее простой способ определения колебательных частот ОН-группы, присоединенной к ароматическому кольцу, по спектру соответствующей соли щелочного металла.

В настоящей работе проведено исследование влияния замещения кислого протона сульфогруппы в 2-гидрокси-4-метилбензолсульфокислоте катионами щелочных металлов и аммонием на изменение структуры сетки водородных связей и протонную проводимость при увлажнении.

### Результаты и обсуждение

Соли 2-гидрокси-4-метилбензолсульфокислоты (2-ОН-4-СН<sub>3</sub>-БСК) с катионами щелочных металлов (K, Rb и Cs) и аммонием получены по реакции нейтрализации с соответствующими гидроксидами металлов при медленном испарении без доступа CO<sub>2</sub>. Все синтезированные соли безводные.

По данным ДСК разложение солей начинается после 247 ( $\text{NH}_4^+$ ), 279 ( $\text{K}^+$ ) и 348°C ( $\text{Cs}^+$  и  $\text{Rb}^+$  соли), соответственно.

Методом РСА определены параметры кристаллических структур солей 2-гидрокси-4-метилбензолсульфокислоты с катионами  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  и  $\text{Cs}^+$ .

В ИК-спектрах всех солей присутствует очень интенсивная полоса валентного колебания  $\nu(\text{OH})$  фенольной группы с частотой в области 3106–3121 см<sup>-1</sup>. ИК-спектр аммонийной соли в целом полностью аналогичен спектрам солей щелочных металлов.

Исследование сорбции воды при повышении относительной влажности воздуха (RH) показало, что количество адсорбированной воды в солях не превышает 0.8 масс. %, что составляет менее 0.1 моль при RH 95 отн. % и комнатной температуре.

Методом импедансной спектроскопии показано, что проводимость солей не превышает  $10^{-9}$ – $10^{-8}$  См/см.

### Благодарности

*Работа выполнена по теме Государственного задания № 0089-2019-0007.*

### Список литературы

[1] Pisareva A.V., Shilov G.V., Karelin A.I., Dobrovolsky Yu.A., Pisarev R.V. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2010. V. 84. Iss. 3. P. 444-459.

## Теоретическое исследование причин необычной зависимости транспортных свойств Нафион/ДМСО от природы щелочного катиона

**Сангинов Е.А., Зюбина Т.С., Зюбин А.С., Добровольский Ю.А.**

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия (sanginov@icp.ac.ru)*

### Введение

Межмолекулярные взаимодействия оказывают значительное влияние на транспортные свойства электролитов – ключевых компонентов электрохимических источников энергии, общая эффективность которых во многом определяется переносом ионов в электролитах. Понимание процессов сольватации катионов на молекулярном уровне имеет большое значение при разработке новых электролитов. В последнее время значительное внимание уделяется неводным полимерным электролитам с униполярной проводимостью, использование которых позволяет решить проблему концентрационной поляризации, что актуально для создания сильноточковых аккумуляторов. Целью данной работы являлось теоретическое исследование причин необычной зависимости транспортных свойств полимерного электролита на основе перфторированного иономера Нафион, пластифицированного диметилсульфоксидом (ДМСО), от природы катиона щелочного металла.

### Методика эксперимента

Теоретическое исследование транспорта катионов щелочных металлов осуществляли в модельных электролитах XNafion\*12DMSO (X=Li, Na, K, Rb, и Cs), построенных на основе 142-х атомных  $(CF_3)_2CFO(CF_2)_2SO_3^-X^+ \cdot 12((CH_3)_2SO)$  кластеров. Моделирование выполнено с использованием гибридного функционала плотности B3LYP с базисом 6-31G\*, включающим поляризационные функции, с помощью программного комплекса GAUSSIAN.

### Результаты и обсуждение

Рассчитанные барьеры миграции катионов в модельных электролитах хорошо согласуются с экспериментальными значениями энергии активации проводимости 0.26 (Li<sup>+</sup>), 0.37–0.38 (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>), 0.27 (Rb<sup>+</sup>) и 0.20 (Cs<sup>+</sup>) эВ [1]. На основе результатов квантово-химического моделирования предложено объяснение появления экстремумов на зависимостях ионной проводимости и энергии активации проводимости от радиуса катиона, состоящее в следующем. С увеличением радиуса катиона увеличивается число молекул ДМСО, участвующих в реорганизации при миграции катиона, а также расстояния, на которые необходимо сдвинуть молекулы, и, соответственно, энергетические барьеры. С другой стороны, с увеличением радиуса катиона энергия сольватации уменьшается. В связи с этим минимальные энергетические барьеры, за счет наименьшего размера и эффективного распределения заряда по сольватной оболочке, наблюдаются для литиевого электролита. Наибольшие барьеры миграции катионов обнаружены для электролитов в Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup> формах. В случае Rb<sup>+</sup> и Cs<sup>+</sup> более низкие барьеры определяются, во-первых, наименьшей энергией сольватации, а во-вторых, более значительному вкладу взаимодействия катионов с атомом серы ДМСО, что приводит к появлению нового канала проводимости в системе, способствующего снижению барьеров миграции катионов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №17-79-30054).*

### Список литературы

1. E.A. Sanginov, R.R. Kayumov, L.V. Shmygleva, V.A. Lesnichaya, A.I. Karelin, Yu.A. Dobrovolsky // Solid State Ionics. 2017. V. 300. P. 26–31.

## Константы скорости и коэффициенты ветвления для каналов продуктов реакций электронно-возбужденной молекулы O<sub>2</sub>(b)

Толстов Г.И.<sup>1,2</sup>, Загидуллин М.В.<sup>1,2</sup>, Хватов Н.А.<sup>1,2</sup>, Мебель А.М.<sup>1,3</sup>, Медведков Я.А.<sup>1,2</sup>,  
Азязов В.Н.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Самарский университет, Самара, Россия

<sup>2</sup> СФ ФИАН, Самара, Россия

<sup>3</sup> Международный университет Флориды, Майами, США

### Введение

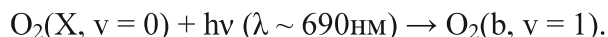
Электронно-возбуждённое состояние молекулы кислорода играет важную роль в кинетике процессов, происходящих в атмосфере[1], активной среде кислород-йодного лазера[2] и в плазменно-индуцированном горении[3]. В последние десятилетия, было собрано большое количество данных о константах скоростей тушения O<sub>2</sub>(b) в процессе



различными компонентами М (<http://iupac.pole-ether.fr/>). Однако в большинстве своём, они были получены при комнатной температуре. Данных о температурной зависимости констант скоростей дезактивации O<sub>2</sub>(b) собрано крайне мало.

### Методика эксперимента

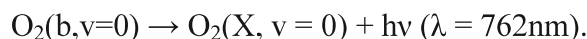
Константы скоростей тушения of O<sub>2</sub>(b) в столкновениях с CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>O, NO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> были определены в температурном диапазоне T = 297 - 800 K, используя метод лазерно-индуцированной флуоресценции. O<sub>2</sub>(b) возбуждался импульсами от лазера на красителях в процессе:



Переход в состояние O<sub>2</sub>(b, v = 0) осуществлялся в энергообменном E-E процессе:



Константа скорости процесса (1) определялась из анализ временных зависимостей сигнала люминесценции кислорода на переходе



### Результаты и обсуждение

Все константы, измеренные в работе при комнатной температуре, согласуются с ранее опубликованными литературными данными. Экспериментально полученные значения констант скоростей аппроксимировались модифицированным уравнением Аррениуса  $k_M = A \times T^{0.5n} \times \exp(-E_a/T)$ , и представлены в таблице 1.



Табл. 1. Температурные зависимости констант скоростей деактивации  $O_2(b^1\Sigma)$  на различных компонентах  $M$  в температурном интервале 300-800 К.

M	Температурная зависимость константы скорости, см <sup>3</sup> /сек
H <sub>2</sub>	$(1.44 \pm 0.02) \times 10^{16} \times T^{1.5} \times \exp\left(\frac{0 \pm 10}{T}\right)$
CO	$(6.9 \pm 0.4) \times 10^{-24} \times T^3 \times \exp\left(\frac{939 \pm 33}{T}\right)$
CO <sub>2</sub>	$(1.18 \pm 0.05) \times 10^{-17} \times T^{1.5} \times \exp\left(\frac{595 \pm 25}{T}\right)$
N <sub>2</sub>	$(8 \pm 0.3) \times 10^{-20} \times T^{1.5} \times \exp\left(\frac{503 \pm 21}{T}\right)$
O <sub>2</sub>	$(7.4 \pm 0.8) \times 10^{-17} \times T^{0.5} \times \exp\left(\frac{-1104.7 \pm 53.3}{T}\right)$
H <sub>2</sub> O	$(1.27 \pm 0.08) \times 10^{-16} \times T^{1.5} \times \exp\left(\frac{675 \pm 27}{T}\right)$
N <sub>2</sub> O	$(2.63 \pm 0.14) \times 10^{-18} \times T^{1.5} \times \exp\left(\frac{590 \pm 26}{T}\right)$
CH <sub>4</sub>	$(3.5 \pm 0.2) \times 10^{-18} \times T^{1.5} \times \exp\left(\frac{-(220 \pm 24)}{T}\right)$
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$(2.34 \pm 0.10) \times 10^{-20} \times T^{2.5} \times \exp\left(\frac{680 \pm 16}{T}\right)$
NO	$(1.77 \pm 0.2) \times 10^{-24} \times T^{3.5} \times \exp\left(\frac{1138 \pm 37}{T}\right)$

В работе [4] показано, что значение коэффициента ветвления для канала продуктов реакции (1) равняется  $1.00 \pm 0.05$ .

#### Список литературы

- [1] T.G. Slanger; R.A. Copeland // Chem. Rev. 2003. V. 103. P. 4731–4766.
- [2] M.V. Zagidullin; N.A. Khvatov; M.S. Malyshev; V.N. Azyazov // Quantum electron. 2017. V. 47. P. 932–934.
- [3] A.M. Starik; A.V. Pelevkin; N.S. Titova // Combust. Flame 2017. V. 176. P. 81–93.
- [4] N.A. Khvatov; M.V. Zagidullin; G.I. Tolstov; I.A. Medvedkov; A.M. Mebel; M.C. Heaven; V.N. Azyazov // Chem. Phys. 2019. V. 521. P. 85–91.

## Квантово-химическое моделирование строения различных типов ионных и молекулярных комплексов в электролитной системе $\text{LiBF}_4$ – гамма-бутиролактон

**Тулибаева Г.З., Шестаков А.Ф.**

*Институт Проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия (tulibaeva@gmail.com)*

Для понимания природы взаимодействий в электролитной системе  $\text{LiBF}_4$  – гамма-бутиролактон было проведено квантово-химическое моделирование строения различных типов ионных и молекулярных комплексов.

### Введение

Жидкие электролиты на основе апротонных растворителей являются предметом многочисленных экспериментальных и теоретических исследований ввиду их важного значения для химических источников тока. Степень диссоциации соли лития существенным образом влияет на проводимость и другие физико-химические свойства этих электролитов. Работа была направлена на моделирование строения различных типов ионных и молекулярных комплексов в системе  $\text{LiBF}_4$  – гамма-бутиролактон (ГБЛ) и расчета теоретических ИК-спектров для дальнейшей интерпретации экспериментальных данных.

### Методика расчета

Были рассмотрены следующие модели (см. рис.1):

1.  $\text{Li}^+$  и  $\text{BF}_4^-$  в виде сольватно-разделенной пары в окружении 8 молекул ГБЛ  $(\text{Li}^+)(\text{BF}_4^-)(\text{GBL})_8$ ;
2.  $\text{LiBF}_4$  в виде контактной пары в окружении 8 молекул ГБЛ  $(\text{LiBF}_4)(\text{GBL})_8$ ;
3. контактная пара  $\text{LiBF}_4$  и сольватно-разделенная пара  $\text{Li}^+$  и  $\text{BF}_4^-$  в окружении 16 молекул ГБЛ  $(\text{LiBF}_4)(\text{Li}^+)(\text{BF}_4^-)(\text{GBL})_{16}$ ;
4. 2 контактные пары  $\text{LiBF}_4$  разделенные между собой в окружении 16 молекул ГБЛ  $(\text{LiBF}_4)(\text{LiBF}_4)(\text{GBL})_{16}$ ;
5. 2 контактные пары  $\text{LiBF}_4$  ассоциированные между собой в окружении 16 молекул ГБЛ  $(\text{LiBF}_4)_2(\text{GBL})_{16}$ .

Для квантово-химических расчетов был использован неэмпирический обменно-корреляционный функционал PBE [1] и расширенный базис Н  $[6s2p/2s1p]$ , С, О  $[10s7p3d/3s2p1d]$ , Li  $[10s7p3d/4s3p1d]$ . Все расчеты проводили с помощью программного комплекса ПРИРОДА [2] и вычислительных возможностей Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН (г. Москва).

### Результаты и обсуждение

На рис.1 представлены рассчитанные модели комплексов в электролитной системе  $\text{LiBF}_4$  – гамма-бутиролактон. В таблице 1 приведены рассчитанные значения длин связи и энергии образования комплексов.

Табл. 1. Результаты расчета параметров комплексов  $(\text{LiBF}_4)\text{ГБЛ}$ .

Комплекс	Энергия образования, ккал/моль	Средняя длина связи Li – В, Å	Средняя длина связи Li – Li, Å
$(\text{Li}^+)(\text{BF}_4^-)(\text{GBL})_8$	-46.89	6.40	
$(\text{LiBF}_4)(\text{GBL})_8$	-51.20	3.43	
$(\text{LiBF}_4)(\text{Li}^+)(\text{BF}_4^-)(\text{GBL})_{16}$	-102.57	3.53, 6.14	8.71
$(\text{LiBF}_4)(\text{LiBF}_4)(\text{GBL})_{16}$	-98.93	3.53, 3.56	8.11
$(\text{LiBF}_4)_2(\text{GBL})_{16}$	-105.01	3.14, 3.17, 3.24, 3.50	4.55

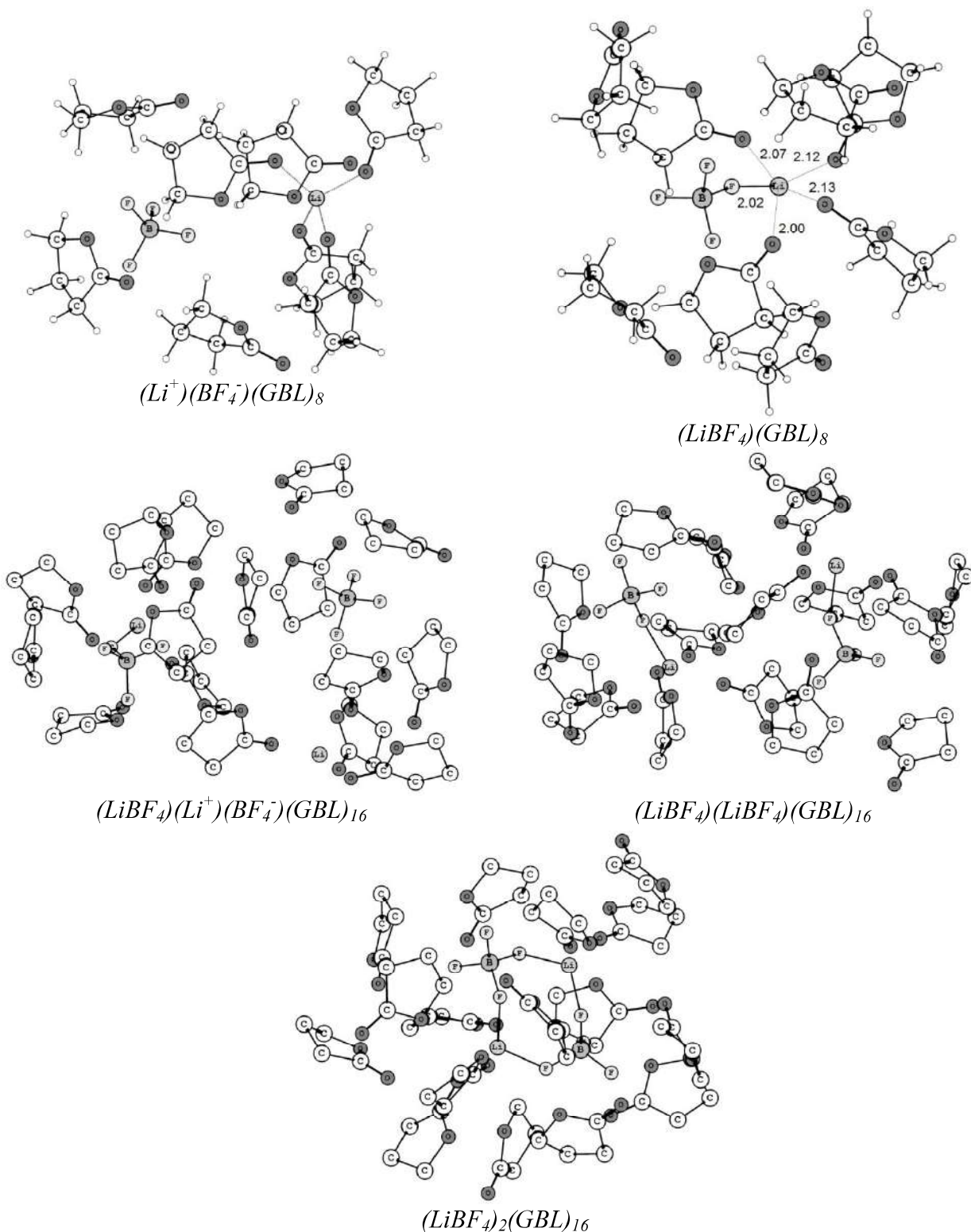


Рис.1. Рассчитанные модели комплексов в электролитной системе  $LiBF_4$  – ГБЛ

Теоретические ИК спектры для модели  $(LiBF_4)(Li^+)(BF_4^-)(GBL)_{16}$  наилучшим образом описывают особенности экспериментальных спектров для 1М раствора  $LiBF_4$  в ГБЛ.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № гос.регистрации 0089-2019-0010.

#### Список литературы

- [1] P.Perdew, K.Burke, M.Ernzerhof // Phys. Rev. Lett. 1996. 77. 3865.
- [2] D. N. Laikov // Chem. Phys. Lett. 1997. 281. 151-156.

## Теоретическое изучение процесса адсорбции краун-эфиров с различной структурой на поверхности литиевого электрода

**Тулибаева Г.З., Ярмоленко О.В., Шестаков А.Ф.**

*Институт Проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия (tulibaeva@gmail.com)*

Методом функционала плотности PBE проведено квантово-химическое моделирование процесса адсорбции молекул краун-эфиров (15-краун-5, дибензо-18-краун-6 и 3-пентадецил-2,4-диоксо-16-краун-5) на поверхность лития. Показано, что 3-пентадецил-2,4-диоксо-16-краун-5 легче адсорбируется на поверхности литиевого электрода, чем два других краун-эфира.

### Введение

При разработке новых химических источников тока стоит серьезная проблема существования побочных электрохимических реакций. Они протекают параллельно основной электродной реакции и отрицательно влияют на работу аккумуляторов на основе любых электрохимических систем. Поэтому исследование способов подавления этих реакций на поверхности электродов является очень актуальной.

Для устранения побочных реакций на электродах (как на аноде, так и на катоде) необходимо создать защитный слой, который пропускал бы только катионы щелочного металла и был бы непроницаем для молекул органического растворителя и анионов.

### Методика расчетов

В данной работе была изучена возможность использования добавки краун-эфиров с различной структурой для образования защитного покрытия на поверхности Li - электрода.

Было исследовано три разных типа структуры краун-эфиров: 15-краун-5 (**15K5**) с классической структурой «корона», дибензо-18-краун-6 (**ДБ18K6**) с «плоской» структурой и 3-пентадецил-2,4-диоксо-16-краун-5 (**пентадецил-2,4Д16K5**), имеющего структуру поверхностно-активного вещества («голова-хвост»).

Для изучения взаимодействия краун-эфиров с поверхностью электрода был использован кластер из 72 атомов лития.

Для квантово-химических расчетов был использован неэмпирический обменно-корреляционный функционал PBE [1] и расширенный базис H [6s2p/2s1p], C, O [10s7p3d/3s2p1d], Li [10s7p3d/4s3p1d]. Все расчеты проводили с помощью программного комплекса ПРИРОДА [2] и вычислительных возможностей Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН (г. Москва).

### Результаты и обсуждение

На рис.1 представлены рассчитанные структуры адсорбированных комплексов краун-эфиров с координированным ионом Li<sup>+</sup> на кластер Li<sub>72</sub>.

При рассмотрении адсорбции краун-эфира и краун-эфира с координированным ионом Li<sup>+</sup> на кластер Li<sub>72</sub>, выяснилось, что в случае краун-эфиров без координированного иона Li<sup>+</sup> энергии адсорбции близки по значениям. В случае структур с координированным ионом Li<sup>+</sup> пентадецил-2,4Д16K5 адсорбируется с большим выигрышем энергии (см. табл.1).

Это говорит о том, что пентадецил-2,4Д16K5 гораздо легче адсорбируется на поверхности литиевого электрода, чем два других краун-эфира. Значение длин связи Li–O практически не зависит от структуры краун-эфира и присутствия координированного иона Li<sup>+</sup>.

Также из представленных рассчитанных структур видно, что молекулы 15K5 и пентадецил-2,4Д16K5 образуют плоские структуры, что способствует «стопочной» укладке последующих молекул краун-эфиров. Для ДБ18K6 имеются стерические препятствия,

поскольку одно из бензольных колец ориентируется перпендикулярно, что будет затруднять перенос иона  $\text{Li}^+$  от одной молекулы краун-эфира к другой.

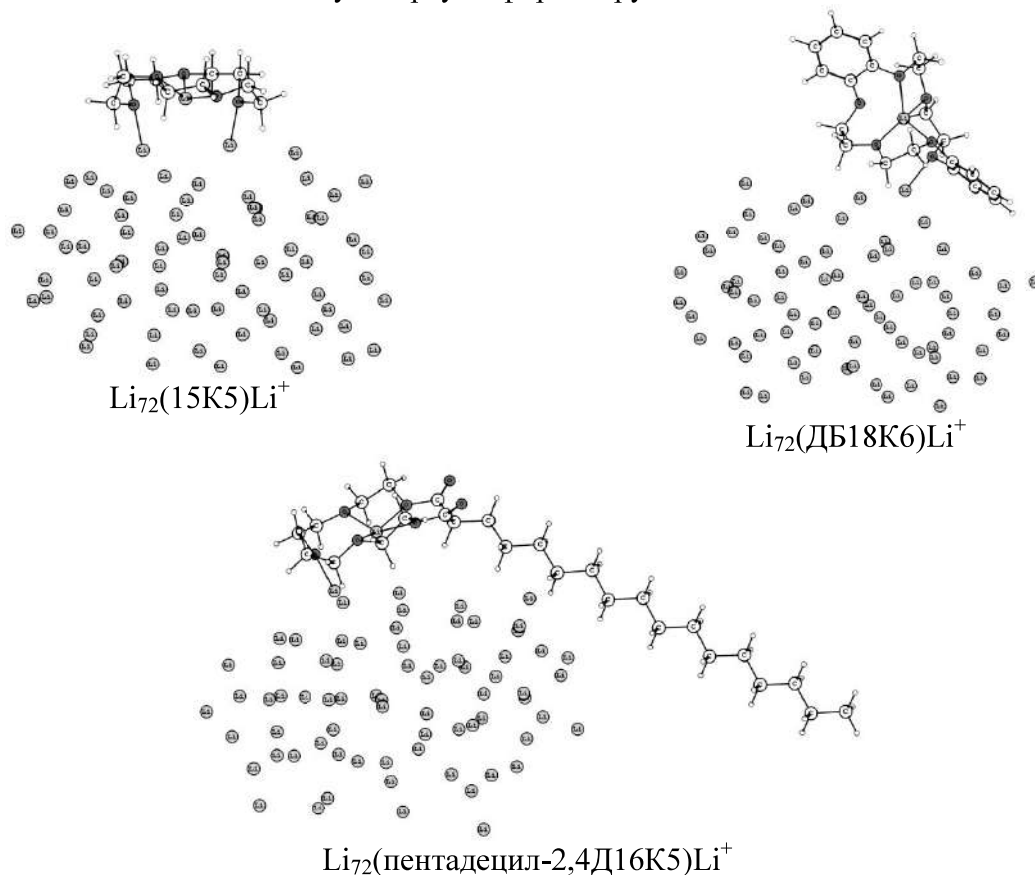


Рис. 1. Рассчитанные структуры адсорбированных комплексов краун-эфиров с координированным ионом  $\text{Li}^+$  на кластер  $\text{Li}_{72}$

Табл. 1. Результаты расчета параметров комплексов краун-эфира и краун-эфира с координированным ионом  $\text{Li}^+$  с кластером  $\text{Li}_{72}$ .

Комплекс	Энергия адсорбции, ккал/моль	Средняя длина связи $\text{Li}_{\text{кластер}} - \text{O}$ , Å	Средняя длина связи $\text{Li}_{\text{краун}} - \text{O}$ , Å
$\text{Li}_{72}(15\text{K}5)$	-38.78	3 связи – 1.95	
$\text{Li}_{72}(\text{ДБ}18\text{К}6)$	-39.89	5 связей – 2.09	
$\text{Li}_{72}(\text{пентадецил-2,4Д}16\text{К}5)$	-34.08	3 связи – 2.08	
$\text{Li}_{72}(15\text{K}5)\text{Li}^+$	-18.93	2 связи – 2.03	3 связи – 2.12
$\text{Li}_{72}(\text{ДБ}18\text{К}6)\text{Li}^+$	-16.15	1 связь – 2.05	4 связи – 2.05
$\text{Li}_{72}(\text{пентадецил-2,4Д}16\text{К}5)\text{Li}^+$	-25.80	1 связь – 1.98	4 связи – 2.21

Таким образом, можно ожидать, что 3-пентадецил-2,4-диоксо-16-краун-5 лучше остальных двух краун-эфиров способствует переносу иона лития из объема электролита к поверхности катода.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №18-33-00312 мол\_а.

#### Список литературы

- [1] P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Phys. Rev. Lett. 1996. 77. 3865.  
 [2] D. N. Laikov // Chem. Phys. Lett. 1997. 281. 151-156.

## Квантовохимическое моделирование отщепления молекул водорода от борогидрида натрия в воде

**Цветков М.В.<sup>1</sup>, Зюбин А.С.<sup>1</sup>, Кравченко О.В.<sup>1</sup>, Соловьев М.В.<sup>1</sup>, Добровольский Ю.А.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *Институт Проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия (tsvetkov@icp.ac.ru)*

Проведено квантовохимическое моделирование последовательного дегидрирования молекулы борогидрида натрия в воде, а также влияния агрегации дигидрата борогидрида натрия на энергетический барьер отрыва молекулы водорода. Показано, что отщепление молекулы водорода от комплекса  $\text{NaBH}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  идет через объединение ионов  $\text{H}^-$  и  $\text{H}^+$  из  $\text{BH}_4^-$  и  $\text{H}_2\text{O}$  и формирование промежуточных фрагментов  $\text{BH}_3$  и  $\text{OH}^-$ , разделенных молекулами воды. Найдено, что объединение комплексов  $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в кластеры и добавление одной молекулы воды приводит к снижению потенциальных барьеров на пути отрыва молекулярного водорода до величин 0.8–0.9 эВ.

### Введение

Комплексные металлгидриды могут быть использованы для хранения водорода со сравнительно высоким удельным его содержанием при близких к нормальным температурах и давлениях. Борогидрид натрия представляет особый интерес вследствие высокой теоретической емкости по водороду (более 10%), стабильности при хранении в обычных условиях при отсутствии воды и невзрывного характера взаимодействия с водой [1, 2]. Целью настоящей работы явилось теоретическое изучение механизма взаимодействия борогидрида натрия с водой, а именно квантовохимическое моделирование последовательного отрыва  $\text{H}_2$  от молекулы борогидрида натрия в окружении нескольких (от двух до восьми) молекул воды и комплекса  $(\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})_4$ .

### Методика расчетов

Моделирование было выполнено с использованием гибридного функционала плотности B3LYP [3, 4] с базисом 6-31G\* с помощью программного комплекса GAUSSIAN [5]. Полученные в рамках ССП энергии корректировались введением поправок на энергии нулевых колебаний (ЭНК, или ZPE) и энтропийных вкладов при нормальных условиях (1 атм., 20°C). Поиск переходных состояний (TS) между локальными минимумами осуществлялся с помощью процедуры QST3 с дальнейшим уточнением структуры переходного состояния в рамках opt=TS. Соответствие найденного переходного состояния начальной и конечной конфигурациям проверялось с помощью процедуры IRC.

### Результаты и обсуждение

Найдено, что отщепление молекулы водорода от комплекса  $\text{NaBH}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  идет через объединение ионов  $\text{H}^-$  и  $\text{H}^+$  из  $\text{BH}_4^-$  и  $\text{H}_2\text{O}$  и формирование фрагментов  $\text{BH}_3$  и  $\text{OH}^-$ , энергетические затраты на образование которых лишь частично компенсируются возникновением связи Н-Н. Энергия переходной конфигурации понижается за счет формирования водородных связей между анионом  $\text{OH}^-$  и молекулами воды, координированными одновременно и к катиону металла. При этом нейтральный фрагмент  $\text{BH}_3$ , более слабо взаимодействующий с водой, выталкивается из координационной сферы  $\text{OH}^-$ , поэтому при наличии достаточного количества молекул воды анион  $\text{OH}^-$  и фрагмент  $\text{BH}_3$  разделены молекулами воды, а передача протона при формировании  $\text{H}_2$  происходит по цепочке водородных связей. Объединение  $\text{OH}^-$  и  $\text{BH}_3$  в анион  $\text{H}_3\text{BOH}^-$  тоже идет не напрямую, а через передачу протона по цепочке водородных связей по эстафетному механизму.

Отщепление оставшихся атомов водорода с постепенным превращением аниона  $\text{BH}_4^-$  в  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  осуществляется похожим образом, с формированием промежуточной конфигурации с анионом  $\text{OH}^-$ , окруженным молекулами воды. Дополнительных промежуточных структур

здесь не возникает, а барьер оказывается ниже, чем в системах с анионом  $\text{BH}_4^-$ . Конфигурация с анионом  $\text{OH}^-$  преобразуется в более выгодные структуры с анионами  $\text{BH}_{3-m}(\text{OH})_{m+1}^-$  или  $\text{O}=\text{BH}_{2-k}(\text{OH})_k^-$  через переходные конфигурации, лежащие на энергетической шкале на уровне или ниже исходной структуры.

При переходе от комплекса  $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  к кластерам  $(\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})_2$  и  $(\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})_4$  механизм отщепления молекулы водорода в основных чертах сохраняется. Формирование  $\text{H}_2$  идет через объединение ионов  $\text{H}^-$  и  $\text{H}^+$  из  $\text{BH}_{4-k}(\text{OH})_k^-$  и  $\text{H}_2\text{O}$  и формирование фрагментов  $\text{BH}_{3-m}(\text{OH})_m$  и  $\text{OH}^-$ , энергетические затраты на образование которых лишь частично компенсируются возникновением связи Н-Н. У димера  $(\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})_2$  и тетрамера  $(\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})_4$  снижение барьера реализуется прежде всего вследствие дополнительной стабилизации  $\text{OH}^-$  соседними катионами металла.

### Список литературы

- [1] Н.Н. Мальцева, В.С. Хаин Борогидрид натрия. М.: Наука. 207 с. 1985.
- [2] H. Liu, C.M. Boyd, A.M. Beaird, M.A. Matthews // Int. J. Hydrog. Energy. 2011. V. 36. P. 6472–6477.
- [3] A.D. Becke // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648–5652.
- [4] B.G. Johnson, P.M.W. Gill, J.A. Pople // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. № 7. P. 5612–5626.
- [5] Gaussian 03, Revision C.02. Gaussian, Inc., Wallingford CT. 2004.

## Квантовохимическое и ИК-спектроскопическое исследование ионной сольватации и ассоциации в системе ацетонитрил – $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$

**Эркабаев А.М.<sup>1</sup>, Ярославцева Т.В.<sup>1</sup>, Бушкова О.В.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> *Институт химии твёрдого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия (aerkabaev@mail.ru)*

<sup>2</sup> *Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия (ovbushkova@rambler.ru)*

Методом Хартри – Фока – Рутана с учетом корреляционных поправок Меллера – Плесе (RHF+MP2) и с базисным набором 6-311G\*\* исследованы состав, конфигурация, энергетические параметры и колебательные спектры сольватированных ионных частиц, образованных ионами соли  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  и молекулами ацетонитрила (АН). Для учета влияния растворителя использовали метод поляризующей среды (в варианте SMD). Рассчитанные спектры использованы для идентификации ионных частиц при спектроскопическом исследовании ионной структуры растворов  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  в АН.

### Введение

Одновременное использование колебательной спектроскопии и квантовохимических расчётов является наиболее плодотворным подходом при исследовании ионной структуры неводных растворов электролитов. Сочетание метода присоединённых молекул с методом поляризующей среды даёт наиболее реалистичные результаты, позволяющие идентифицировать сольватированные ионные частицы при экспериментальных исследованиях растворов методом ИК спектроскопии.

### Методика эксперимента

Расчеты выполняли в рамках неэмпирического метода MO LCAO SCF Рутана-Хартри-Фока (RHF) с учетом корреляционных поправок Меллера – Плесе (MP2) с использованием базисного набора 6-311G\*\* для всех атомов [1, 2] с помощью комплекса квантовохимических программ GAMESS (US) [3] и Firefly [4]. Учет взаимодействия со средой проводился методом SMD [5]. Экспериментальные исследования выполнены при 25 °С в интервале концентраций  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  от 0,05 до 0,93 моль/кг методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием (Bruker Vertex 70).

### Результаты и обсуждение

Квантово-химические расчеты структуры, энергии образования и ИК-спектров сольватированных ионных частиц (свободных ионов, ионных пар и нейтральных ассоциатов более высокого порядка) позволили выбрать наиболее вероятные конфигурации комплексов и показали, что все они спектроскопически различимы. Экспериментальные исследования обнаружили присутствие в растворах  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  в ацетонитриле катионного сольватного комплекса, свободного несольватированного аниона и сольватированных контактных ионных пар, равновесие между которыми смещается в сторону последних по мере роста концентрации. Идентифицирована конфигурация ионных пар. Формирования нейтральных ассоциатов высокого порядка в изученном интервале концентраций не обнаружено.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 18-19-00014).

### Список литературы

- [1] R. Krishnan, J.S. Binkley, R. Seeger et al. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 650.
- [2] L. A. Curtiss, M. P. McGrath, J-P. Blandeau et al. // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. P. 6104.
- [3] M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz et al.// J. Comput. Chem. 1993. Vol. 14. P. 1347.
- [4] A.A. Granovsky, Firefly version 7.1.G,  
[www http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html).
- [5] A.V. Marenich , C.J. Cramer, D.G. Truhlar // J. Phys. Chem. B. 2009. V.113. No.18. P.6378.



**АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ**

Cavallo L.....	108	Бушланова Н.А.....	127
Holldack K. ....	62	Васильев В.П. ....	139
Nehrkorn J.....	62	Васильев О.А.....	53
Schnegg A.....	62	Венер М.В.....	84
Абсалямов Д.З. ....	77	Витковская Н.М. ....	71, 77, 90
Аязов В.Н. ....	128, 159	Володин А.А.....	51, 67
Акимов А.В.....	49, 62, 100	Володина А.А.....	55
Аксенов Д.А.....	134	Воронин А.П. ....	84
Алдошин С.М. ....	62	Воротынцев М.А.....	98
Алексейко А.Н.....	84	Гак В.Ю.....	102
Антипов Е.В.....	124	Ганюшевич Ю.С. ....	49
Арбузов А.А. ....	51, 67	Генаев А.М. ....	108
Асланов Л.А.....	127	Гильдина А.Р.....	128
Астахов А.А.....	26	Глухов А.А. ....	141
Бабчук И.В. ....	22	Глухов Д.В.....	120
Бажин Д.Н. ....	112	Годунов И.А. ....	81
Байков Ю.М.....	135	Гожикова И.В.....	57
Баймуратова Г.Р. ....	136	Григоренко Б.Л. ....	14, 18, 24
Бардин А.А. ....	88	Григорьев Ф.В.....	35, 58
Батаев В.А.....	81	Добровольский Ю.А. ....	118, 138, 143, 147, 153, 155, 156, 157, 158, 165
Батурин В.С. ....	126, 127	Долин С.П.....	63
Башкиров Е.К. ....	60, 61	Дремина Н.Н. ....	104
Беломоина Н.М.....	156	Дремова Н.Н.....	151
Бельмесов А.А.....	141, 151	Дричко Н.В.....	92
Благов М.Н.....	114	Евсеев М.М.....	60
Бобков А.С.....	71, 90	Евщик Е.Ю. ....	138
Боев А.О.....	134	Емелин Д.А.....	39
Боженко К.В. ....	32	Емельянова Н.С.....	82, 96
Болдырев А.И. ....	32, 34	Жигулин Г.Ю. ....	86
Борисевич С.С. ....	112, 138	Жидомиров Г.М. ....	79
Бреславская Н.Н.....	63	Жидомиров Г.М. ....	94
Брехов А.Т. ....	22	Жиляева Е.И. ....	92
Бронштейн М.Д.....	120	Жугаевич А.....	134
Брюханов И.А.....	79	Завелев Д.Е. ....	94
Булычева Е.Г. ....	156	Загидуллин М.В. ....	159
Буравов Л.И. ....	88	Зайцева Е.С.....	63
Бургарт Я.В.....	112	Захаров В.Н. ....	127
Бушкова О.В. ....	167		
Бушкова О.В.....	138		

Зинкичева Т.Т. ....	120	Линко Р.В. ....	116
Зюбин А.С. ....65, 98, 118, 143, 145, 147, 158, 165		Лобач А.С. ....	104
Зюбина Т.С. ....65, 118, 143, 147, 158		Лотоцкий М.В. ....	67
Иванов А.В. ....	151	Лужков В.Б. ....	16
Игнатъев В.М. ....	96	Любовская Р.Н. ....	92
Истакова О.И. ....	98	Мальцев А. П. ....	42
Истомин С.Я. ....	124	Манжос Р.А. ....	130
Казаков В.А. ....	104	Манжуева А.А. ....	75
Калинников Г.В. ....	151	Мартьянов Т.П. ....	106
Капуста Д.П. ....	22	Мебель А.М. ....	30
Карелин А.И. ....	157	Мебель А.М. ....60, 61, 128, 159	
Каткова М.А. ....	86	Медведков Я.А. ....	159
Каюмов Р.Р. ....	143, 147	Метелешко Ю.И. ....22, 28	
Кетков С.Ю. ....	86	Милюков В.А. ....	49
Кисленко В.А. ....	122	Миненков Ю.В. ....	108
Кисленко С.А. ....122, 132		Миронов В.А. ....	24
Клименко Л.С. ....	106	Мисочко Е.Я. ....49, 100	
Климено Н. М. ....	13	Михайлова Т.Ю. ....	63
Кобычев В.Б. ....71, 75		Можжухин С.А. ....	67
Колесников А.В. ....	149	Мусаев Д.Г. ....	69
Конев Д.В. ....98, 102		Наваркин И.С. ....	40
Коробов И.И. ....	151	Назмутдинов Р.Р. ....	120
Коротченко А.С. ....	61	Наумова А.С. ....	153
Корчагин Д.В. ....49, 62, 100		Невидимов А.В. ....	110
Коткин А.С. ....	130	Немухин А.В. ....14, 18, 28	
Кочергин В.К. ....	130	Нефедкин С.И. ....	104
Кочетов Н.Е. ....	62	Нечаев Г.В. ....	141
Кочнев В.К. ....	46	Новикова К.С. ....	153
Кравченко О.В. ....	165	Орел В.Б. ....71, 75, 77	
Крапивин В.Б. ....	16	Павлов С.В. ....	132
Кривенко А.Г. ....	130	Писарев Р.В. ....155, 156, 157	
Кривицкая А.В. ....	20	Писарева А.В. ....155, 156, 157	
Кудреватых А.А. ....	106	Покидова Т.С. ....	82
Кудрявцев И.К. ....	127	Поляков И.В. ....14, 18	
Кулакова А.М. ....	24	Прохорова Т.Г. ....	88
Куличенко М.Б. ....	32	Пупышев В.И. ....	81
Курмаз В.А. ....	102	Рыбаков А.А. ....	79
Курмаз С.В. ....	102	Рыкунов А.А. ....	39
Ларин А.В. ....	79	Рябов М.А. ....	116
Левина Е.О. ....26, 84			
Лепешкин С.В. ....126, 127			

Сабиров Д.Ш. ....	44	Филимоненков И.С. ....	124
Савинова Е.Р. ....	124	Флакина А.М. ....	92
Самигуллина З.С. ....	112	Фурсиков П.В. ....	37, 55, 67
Сангинов Е.А. ....	143, 147, 153, 158	Хватов Н.А. ....	159
Сень В.Д. ....	16	Хренова М.Г. ....	14, 20, 22, 24, 26, 28
Слесаренко А.А. ....	136	Хурсан С.Л. ....	112
Смирнов А.Н. ....	40	Цветков М.В. ....	165
Смирнов В.А. ....	139	Цирельсон В.Г. ....	20, 26
Соловьев М.В. ....	165	Цирлина Г.А. ....	124
Соловьёв М.В. ....	65	Цодиков М.В. ....	94
Соломоник В.Г. ....	30, 40, 53	Цыганова И.В. ....	149
Спицына Н.Г. ....	104, 114	Чапышев С.В. ....	100
Сташ А.И. ....	84	Чаркин О.П. ....	13, 37, 42
Страшнов П.В. ....	116	Чернышев И.Ю. ....	84
Сулимов В.Б. ....	35, 58	Шарапа Д.И. ....	108
Тарасов Б.П. ....	51, 67	Шека Е.Ф. ....	48
Тарасов Б.П. ....	37, 55	Шермухамедов С.А. ....	120
Тихонравов А.В. ....	35	Шестаков А.Ф. ....	57, 73, 161, 163
Товбин Ю.К. ....	63	Шилкин С.П. ....	151
Тодорова С. ....	79	Шилов Г.В. ....	88, 92, 157
Толстов Г.И. ....	159	Эркабаев А.М. ....	167
Торунова С.А. ....	92	Юрьева Е.А. ....	62
Трофимов Б.А. ....	71, 75	Ягубский Е.Б. ....	88
Тулибаева Г.З. ....	161, 163	Ярмоленко О.В. ....	136, 163
Укше А.Е. ....	141	Ярославцева Т.В. ....	167
Успенский Ю.А. ....	127	Яртысь А.В. ....	67
Утенышев А.Н. ....	32		
Ушаков Е.Н. ....	106		
Федотов С.С. ....	134		

## **КНИГА ТЕЗИСОВ**

**1-я Конференция с международным участием «Физическая химия в России и за рубежом: от квантовой химии до эксперимента»**

17-19 июня 2019 года

Черноголовка, Россия

*Издано в авторской корректуре.*

Подписано в печать 07.06.2019. Формат 70x100 1/8.

Гарнитура Times. Печ. л. 19,635.

Тираж 120 экз. Заказ № 4397.

Отпечатано в «Рекламно-производственной группе «Дейли»,  
ИП Стреков Павел Михайлович  
309180, Белгородская обл., г. Губкин, ул. Советская, д.18, кв. 18  
(499) 755-61-44, [info@lets-work.ru](mailto:info@lets-work.ru)

# ПРОГРАММА КОНФЕРЕНЦИИ

## ПОНЕДЕЛЬНИК, 17 ИЮНЯ

### Секция 1. Моделирование биохимических систем и процессов в них (Б)

- 09-00 ОТКРЫТИЕ КОНФЕРЕНЦИИ  
09-30 П-Б1 Чаркин О.П. (Черноголовка, Россия)  
10-05 П-Б2 Немухин А.В. (Москва, Россия)  
10-40 Кофе-пауза  
10-50 П-Б3 Лужков В.Б. (Черноголовка, Россия)  
11-25 У-Б1 Поляков И.В. (Москва, Россия)  
11-40 У-Б2 Хренова М.Г. (Москва, Россия)

### Секция 2. Квантовая химия элементарных реакций (Э)

- 11-55 П-Э1 Мебель А.М. (Майами, США)  
12-30 П-Э2 Соломоник В.Г. (Иваново, Россия)  
13-05 Обед  
14-00 П-Э3 Боженко К.В. (Черноголовка, Россия)  
14-35 П-Э4 Болдырев А.И. (Логан, США)  
15-10 У-Э1 Григорьев Ф.В. (Москва, Россия)  
15-25 У-Э2 Ананьев М.В. (Екатеринбург, Россия)  
15-40 У-Э7 Фурсиков П.В. (Черноголовка, Россия)  
15-55 Кофе-пауза  
16-05 У-Э3 Рыкунов А.А. (Снежинск, Россия)  
16-20 У-Э4 Наваркин И.С. (Иваново, Россия)  
16-35 У-Э5 Мальцев А.П. (Москва, Россия)  
16-50 У-Э6 Сабиров Д.Ш. (Уфа, Россия)  
17-05 С Стендовая сессия. Секции 1 и 2  
18-00 Кофе-пауза  
18-10 Школа Круглый стол  
Чаркин О.П. Кочнев В.К. (Москва, Россия)  
Мусаев Д.Г. Шека Е.Ф. (Москва, Россия)  
20-00 Приветственный фуршет

## ВТОРНИК, 18 ИЮНЯ

### Секция 3. Строение и превращение органических молекул (О)

- 9-00 П-О1 Мусаев Д.Г. (Атланта, США)  
9-35 У-О1 Витковская Н.М. (Иркутск, Россия)  
9-50 У-О2 Шестаков А.Ф. (Черноголовка, Россия)  
10-05 У-О3 Орел В.Б. (Иркутск, Россия)  
10-20 У-О4 Ларин А.В. (Москва, Россия)  
10-35 У-О5 Батаев В.А. (Москва, Россия)  
10-50 Кофе-пауза  
11-05 У-О8 Емельянова Н.С. (Черноголовка, Россия)  
11-20 У-О9 Венер М.В. (Долгопрудный, Россия)  
11-35 У-О10 Жигулин Г.Ю. (Н. Новгород, Россия)  
11-50 С Стендовая сессия. Секции 3 и 4  
13-15 Обед  
14-15 Школа  
Болдырев А.И. (Логан, США)  
Мебель А.М. (Майами, США)  
16-00 Экскурсия

## СРЕДА, 19 ИЮНЯ

### Секция 4. Квантово-химические расчеты и экспериментальные данные в исследовании электрохимических процессов (ЭХ)

- 9-00 П-ЭХ1 Зюбин А.С. (Черноголовка, Россия)  
9-35 У-ЭХ1 Назмутдинов Р.Р. (Казань, Россия)  
9-50 У-ЭХ2 Кисленко В.А. (Долгопрудный, Россия)  
10-05 У-ЭХ3 Филимоненков И.С. (Москва, Россия)  
10-20 У-ЭХ4 Лепешкин С.В. (Москва, Россия)  
10-35 У-ЭХ5 Бушланова Н.А. (Долгопрудный, Россия)  
10-50 Кофе-пауза  
11-00 У-ЭХ6 Гильдина А.Р. (Самара, Россия)  
11-15 У-ЭХ7 Манжос Р.А. (Черноголовка, Россия)  
11-30 У-ЭХ8 Павлов С.В. (Москва, Россия)  
11-45 Школа Соломоник В.Г. (Иваново, Россия)  
12-30 Обед  
13-30 Экскурсия в ИПХФ  
15-00 Школа  
Немухин А.В. (Москва, Россия)  
Лужков В.Б. (Черноголовка, Россия)  
16-30 Кофе-пауза  
16-40 Семинар «Schrödinger»  
17-40 ЗАКРЫТИЕ КОНФЕРЕНЦИИ  
19-00 Банкет

ISBN 978-5-4465-2339-9



9 785446 523399 >