

На правах рукописи



Палько Надежда Николаевна

**СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
АГЛОМЕРАТОВ, ВКЛЮЧАЮЩИХ АТОМЫ ПЕРЕХОДНЫХ  
МЕТАЛЛОВ**

Специальность 1.4.4. Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Челябинск – 2024

Работа выполнена в научно-исследовательской лаборатории компьютерного моделирования лекарственных средств им. Потёмкина В.А. федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)»

**Научный руководитель:**

**Гришина Мария Александровна**, доктор химических наук, главный научный сотрудник НИЛ Компьютерного моделирования лекарственных средств им. Потёмкина В.А. федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)».

**Официальные оппоненты:**

**Дьячков Павел Николаевич**, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории квантовой химии федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук;

**Тюменцев Василий Александрович**, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры физики конденсированного состояния федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Челябинский государственный университет».

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук».

Защита состоится 25 декабря 2024 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета 24.2.437.03 при Южно-Уральском государственном университете по адресу: 454080, Челябинск, пр. Ленина, 76, ауд. 1001.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Южно-Уральского государственного университета и на сайте:

<https://www.susu.ru/ru/dissertation/24243703-d-21229804/palko-nadezhda-nikolaevna-0>

Отзыв на автореферат в одном экземпляре, заверенный печатью организации, просьба направлять по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76, ЮУрГУ. Учёный совет университета. Тел.: +7(904)8103571, e-mail: sozykinsa@susu.ru.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2024 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
к.ф.-м.н., доцент



Созыкин Сергей Анатольевич

## **Общая характеристика работы**

### **Актуальность работы**

Молекулярные агломераты на основе диоксида титана, осмиевых кластеров и производных тетрамина, включающие элементы переходных металлов, вызывают интерес для исследователей, поскольку проявляют уникальные физико-химические свойства и находят широкое применение в лабораторной практике и промышленности. Строение и размер наночастиц диоксида титана, ориентация адсорбата на их поверхности играют важную роль в фотоэлектрических системах и адсорбционных процессах, протекающих на поверхности. Исследование конформационной подвижности трехосмиевых кластерных комплексов важны для создания катализаторов, используемых для осуществления стереоселективных и стереоспецифических реакций. Изучение строения производных тетрамина с солями переходных металлов необходимо для исследования электрохимических, фотохимических, каталитических и магнитных свойств установленных структур. Для определения структуры в кристаллическом состоянии комплекса используют методы рентгеноструктурного анализа (РСА). Если комплекс находится в растворе или в виде порошка, плохо растворяющегося в органических растворителях, определить строение комплекса позволяет инфракрасная (ИК) спектроскопия. В случае нескольких потенциальных центров образования межмолекулярного взаимодействия, установить группы, участвующие в образовании комплекса затруднительно, строение комплекса устанавливают с помощью методов компьютерного моделирования. При этом важным является моделирование в условиях, приближенных к эксперименту, с учетом растворителя, среды, размера наночастиц и их формы, что позволяет описать строение соединений, спрогнозировать структурные изменения, поведение при варьировании внешних воздействий. В связи с этим, исследование структур, полученных в результате моделирования, и их свойств открывает новые возможности для исследования и прогноза фотоэлектрических и адсорбционных свойств, что может быть использовано для получения новых материалов с заданными свойствами, регулирования методов синтеза. Для моделирования существуют различные подходы, в данной работе моделирование агломератов осуществлено методами, разработанными российскими учеными.

### **Цель работы**

Провести моделирование структуры и установить взаимосвязи строения с физико-химическими свойствами агломератов, включающих переходные металлы (Cu, Ni, Mn, Ti, Ru, Os) и органические лиганды.

### **Задачи исследования**

1. Провести моделирование комплексов производных 1,2,4,5-тетрамина, рассчитать ИК спектры данных структур с аминами и солями металлов

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , сопоставить расчетные и экспериментальные ИК спектры.

2. Установить влияние растворителей, а также внутри- и межмолекулярных взаимодействий на конформационное состояние кластерных комплексов  $\text{Os}_n(\text{CO})_m\text{L}$  с этиловым эфиром глицина, морфолиновым, пинановым, карановым фрагментами.

3. Для комплексов наночастиц анатаза с красителями, аминокислотами и дипептидами определить структурообразующие внутри- и межмолекулярные взаимодействия на основе сопоставления расчетов с экспериментальными данными свободной энергии Гиббса и удельной адсорбции.

4. Установить взаимосвязь диаметра наночастиц с расчётными характеристиками модельных частиц, а именно, площадью доступной для растворителя поверхности и площадью доступной для растворителя поверхности кислорода.

5. Определить закономерности фотоэлектрических параметров и адсорбции рутениевого красителя цис-бис(изотиоцианато)бис(2,2'-бипиридил-4,4'-дикарбоксилато)-рутения(II) (N3) на поверхности сферических наночастиц анатаза  $\text{TiO}_2$  разного диаметра с площадью доступной поверхности наночастицы и площадью доступной для растворителя поверхности кислорода.

#### **Научная новизна**

1. Систематизированы экспериментальные и расчетные характеристики ИК спектров комплексов производных тетразинов с учетом конформационного состояния структур и межмолекулярного взаимодействия между ними.

2. На основе обобщения установленных конформационных особенностей строения трехосмиевых кластеров с органическими лигандами с учетом влияния растворителей, межмолекулярных и внутримолекулярных взаимодействий показана возможность конформационных переходов кластеров.

3. Установлены структурные особенности комплексов, определены внутри- и межмолекулярные нековалентные взаимодействия между наночастицей диоксида титана и красителями, аминокислотами, дипептидами, влияющие на их адсорбцию.

4. Установлены новые дескрипторы, позволяющие прогнозировать удельную адсорбцию, плотность фототока короткого замыкания ( $J_{sc}$ ) и эффективностью преобразования солнечной энергии ( $\eta$ , %) для систем с наночастицами диоксида титана различного диаметра.

#### **Практическая значимость работы**

Результаты исследования ИК спектров комплексов производных 1,2,4,5-тетразина необходимы для уточнения структуры в случаях, когда в

комплексах имеется несколько потенциальных центров межмолекулярного взаимодействия.

Установленные особенности проведенного конформационного анализа осмиевых кластеров показывают возможность определения стабильных конформеров в растворителях, что важно при планировании эксперимента для разделения смеси ротамеров.

Зависимости, полученные в результате проведенного анализа адсорбционных и фотоэлектрических свойств наночастиц диоксида титана, позволяют прогнозировать удельную адсорбцию, плотность фототока короткого замыкания и эффективность преобразования солнечной энергии. Полученные результаты важны для разработки фотоэлектрических ячеек на основе диоксида титана с наиболее эффективным преобразованием солнечной энергии, свойства которых зависят от типа красителя и размера частиц диоксида титана.

### **Методы исследования**

В диссертационной работе для моделирования систем использован подход, основанный на методе AlteQ и молекулярно-механическом силовом поле MM3 (алгоритмы MOPS, INFANT, GLOBA). Дескрипторы, рассчитанные методом AlteQ описывают экспериментальную электронную плотность, установленную с помощью низкотемпературной рентгеновской дифракции высокого разрешения.

### **Достоверность научных результатов**

Достоверность результатов обеспечивается использованием современных методов компьютерного моделирования. Структуры, полученные в результате моделирования, хорошо согласуются с экспериментальными данными, определенными методами прецизионного РСА, РСА, ИК-спектроскопии. Кроме того, показано высокое соответствие расчетных энтальпий испарения, теплоемкостей, плотностей конденсированной фазы экспериментальным данным.

### **Основные положения диссертации, выносимые на защиту**

1. В колебательных спектрах комплексов производных 1,2,4,5-тетразина с аминами и солями металлов  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  наибольшее смещение полос поглощения относительно полос в свободных соединениях наблюдается у атомов, принимающих участие в образовании комплекса. Это позволяет установить межмолекулярное взаимодействие в комплексе и предположить его структуру, что важно, если в соединении имеется несколько потенциальных центров межмолекулярного взаимодействия.
2. Барьеры вращения органического лиганда в кластерных комплексах осмия  $\text{Os}_n(\text{CO})_m\text{L}$  с этиловым эфиром глицина, морфолиновым, пинановым, карановым фрагментами, полученные из потенциальной кривой внутреннего вращения органического лиганда, внутримолекулярные взаимодействия в возможных конформерах кластера,

позволяют предположить наиболее устойчивые конформации, которые могут быть получены в растворителях (дихлорметан, трихлорметан, диоксан, гексан и смеси гексан – дихлорметан (2:1)).

3. Компьютерное моделирование красителей, аминокислот, дипептидов на поверхности наночастиц диоксида титана сферической формы позволило определить структурообразующие взаимодействия в комплексах. Установлены количественные закономерности, связывающие удельную адсорбцию, плотность фототока короткого замыкания, эффективность преобразования солнечной энергии с площадью поверхности наночастицы доступной для растворителя.

#### **Финансовая поддержка**

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации на базе ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)» (соглашение №075-15-2022-1135 от 01.07.2022 г.) и Министерства науки и высшего образования РФ (FENU-2020-0019).

#### **Апробация результатов**

Основные результаты представлены на Молодежных научных школах – конференциях по органической химии (г. Уфа, 2007, г. Екатеринбург, 2008 г.), XIX, XXI и XXVI Симпозиумах «Современная химическая физика» (г. Туапсе, 2007 г., г. Туапсе, 2009 г.), XXIII Международной конференция по координационной химии (г. Одесса, 2007 г.), Информационно-вычислительные технологии в решении фундаментальных и прикладных задач (г. Москва, 2008 г.), Всероссийской научной конференции «Научный сервис в сети ИНТЕРНЕТ: решение больших задач» (г. Новороссийск, 2008 г.), XIV и XV Симпозиумах по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул (г. Челябинск, 2008 г. и г. Петрозаводск, 2010 г.), V Международном симпозиуме «Design and Synthesis of Supramolecular Architectures» (г. Казань, 2009 г.), V Национальной кристаллохимической конференции (г. Казань, 2009 г.), 76-й Всероссийской научной конференции студентов и молодых ученых с международным участием: молодежная наука и современность (г. Курск, 2011г.), VII Всероссийской конференции с международным участием «Техническая химия. От теории к практике» (Пермь, 2022г.).

#### **Публикации**

Основные результаты, полученные в ходе выполнения диссертации, изложены в 13 научных статьях. В их числе 5 публикаций в журналах из списка ВАК, 10 в журналах, индексируемых в Scopus и Web of Science.

#### **Объем и структура диссертации**

Диссертационная работа общим объемом 141 страниц состоит из введения, трех глав, заключения и выводов, списка литературы из 224 наименований, 57 рисунков и 13 таблиц.

## Содержание работы

В **первой главе** приведен обзор литературных данных, посвященных исследованию структуры и свойств агломератов, включающих Ti, Cu, Ni, Mn, Os, Ru. Рассмотрены основные направления практического применения производных 1,2,4,5-тетразина, соединений осмия и диоксида титана. Уникальные физико-химические свойства рассматриваемых соединений позволяют использовать их в медицине, фотоэлектрике, супрамолекулярной химии. Описано влияние их физико-химических свойств на конформационную подвижность, фотохимические, фотоэлектрические свойства и адсорбцию красителя. Рассмотрены теоретические методы моделирования структуры и физико-химических свойств соединений и комплексов. Описана серия алгоритмов моделирования структуры (MOPS, GLOBA, INFANT), основанных на предположении, что основные структурные изменения происходят за счет колебаний атомов или групп атомов, поэтому поиск структур, соответствующих глобальному минимуму энергии, можно осуществлять целенаправленно вдоль мод валентных колебаний. Было показано, что полученные структуры (конформеры, комплексы) хорошо соответствуют экспериментальным данным рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии, их расчетные физико-химические свойства и реакционная способность хорошо согласуется с экспериментальными свойствами. Рассмотрен метод AlteQ, позволяющий проводить расчет дескриптора, описывающего экспериментальную электронную плотность. Приведен метод MERA, который с высоким качеством определяет физико-химические характеристики соединений.

Во **второй главе** описаны методы моделирования и расчета физико-химических свойств. Моделирование комплексов производных 1,2,4,5-тетразина с аминами и солями металлов, комплексов диоксида титана с красителями, аминокислотами, дипептидами было проведено методом MOPS в силовом поле MERA. Конформационный анализ металлоорганических комплексов осмия с органическими лигандами был выполнен с помощью метода INFANT. Для поиска взаимосвязи параметров соединений с их свойствами был выполнен расчет физико-химических свойств исследуемых соединений в рамках модели MERA. Расчет фактора комплементарности осуществлен с помощью алгоритма AlteQ.

**Третья глава** посвящена результатам компьютерного моделирования рассматриваемых систем. В **пункте 3.1** изучено строение комплексов 3-гидразино-6-(3,5-диметилпиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразинов с солями переходных металлов (табл. 1), установить строение которых экспериментальными методами оказалось затруднительно. Поскольку в рассматриваемых системах возможно образование нескольких потенциальных центров межмолекулярного взаимодействия и неочевидны

Таблица 1. Металлсодержащие комплексы с органическим компонентом

3,6-дизамещенные тетразины			
$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  \text{N} \\    \\  \text{CH} \\    \\  \text{CH}_3  \end{array}  \text{---}  \begin{array}{c}  \text{N} \\    \\  \text{N} \\    \\  \text{N} \\    \\  \text{N}  \end{array}  \text{---}  \begin{array}{c}  \text{R} \\    \\  \text{N} \\    \\  \text{NH} \\    \\  \text{R}^1  \end{array}  $			
R = H, R <sup>1</sup> = 2-OHC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>			
соли металлов			
CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	MnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O
Металлорганические комплексы осмия M <sub>n</sub> (CO) <sub>m</sub> L			
лиганд	формула		
морфолин	(μ-H)(μ-Cl)Os <sub>3</sub> (CO) <sub>10</sub> (C(CH <sub>3</sub> )NC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O)		
пинан	(μ-H)Os <sub>3</sub> (CO) <sub>10</sub> (μ-NHC <sub>10</sub> H <sub>17</sub> )		
этиловый эфир глицина	(μ-H)Os <sub>3</sub> (CO) <sub>10</sub> (μ-NHCH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )		
этиловый эфир аланина	(μ-H)Os <sub>3</sub> (CO) <sub>10</sub> (μ-NHCH(CH <sub>3</sub> )COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )		
каран	(μ-H)Os <sub>3</sub> (CO) <sub>10</sub> (μ-SC <sub>10</sub> H <sub>15</sub> NOH)		

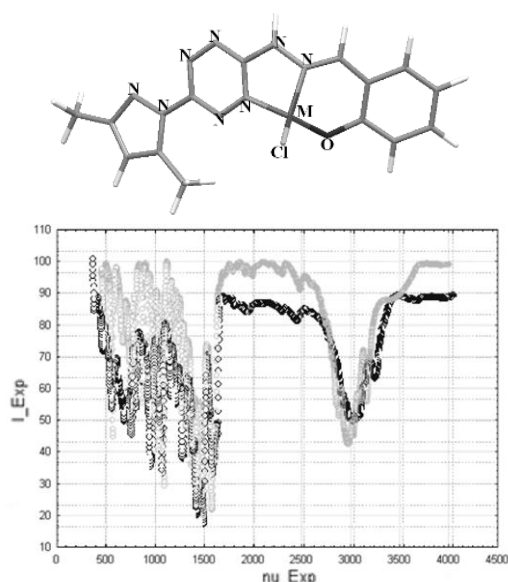


Рисунок 1. Пример комплекса и ИК спектра тетразина с CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (черный - расчет, серый – эксперимент)

группы, участвующие в образовании комплекса, проведено компьютерное моделирование структур. Получены структуры, для которых были рассчитаны ИК спектры. Сопоставление экспериментальных и расчетных данных показало хорошее соответствие при гипсохромном смещении расчетного спектра на 40см<sup>-1</sup> (рис. 1).

Таким образом, установлены структуры комплексов 3-гидразоно-6-(3,5-диметилпиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразинов с солями переходных металлов.

**Пункт 3.2** посвящен исследованию конформационных состояний осмиевых кластеров с различными лигандами (табл. 1). Методами ЯМР и ИК-спектроскопии установлено существование стабильных ротамеров осмиевых кластеров, которые затруднительно хроматографически разделить и кристаллизовать [Savkov, B.Yu. et all. // European Journal of Inorganic Chemistry. 2021., 10, 989–996.].

Для установления стабильных изомеров, проведен конформационный анализ комплексов в фрагменте кристалла [3х3х3] и в растворителях методом INFANT вокруг связи C–Os с шагом φ=15°. Так, на примере кластера с морфолиновым органическим фрагментом (рис. 2)



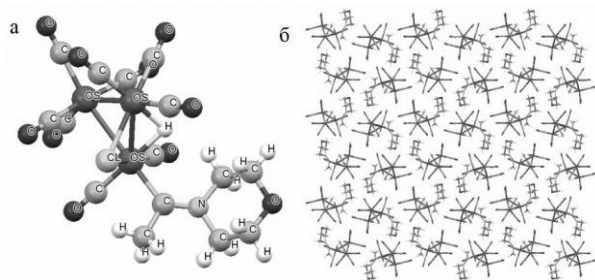


Рисунок 2. Исследуемые структуры:  
а - структура кластера,  
б - фрагмент кристаллической ячейки  
[3x3x3]

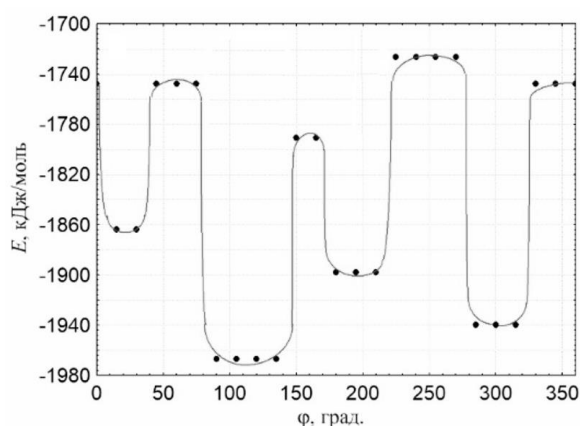


Рисунок 3. Потенциальная функция  
внутреннего вращения кластера в  
дихлорметане

установлено, что в растворителях (диоксан, дихлорметан) кластер может существовать в конформациях с  $\varphi=105^\circ$  и  $\varphi=315^\circ$ , барьер вращения  $75^\circ \rightarrow 90^\circ$  в дихлорметане  $-219,23$  кДж/моль и  $-365,25$  кДж/моль в диоксане. Потенциальная функция внутреннего вращения кластера в дихлорметане представлена на рисунке 3. Высокие значения барьеров вращения указывают на специфическую сольватацию кластерного комплекса, которая препятствует свободному вращению органического лиганда. В кристалле проанализирована комплементарность «конформер – окружение», рассчитанная методом AlteQ.

Методом AlteQ для ряда комплексов определена зависимость

$$CF = a - b \cdot SUMR1R2 \quad (1),$$

связывающая фактор

комплементарности ( $CF$ ) и сумму расстояний ( $SUMR1R2 = R1 + R2$ ) между точкой  $m$  пространства и контактирующими атомами (1 и 2) комплекса. Высокий коэффициент корреляции ( $CR2$ ) данной зависимости показывает хорошую взаимосвязь дескрипторов взаимодействующих частиц (например, сорбент – сорбат, фермент – лиганд и т.д.). Для нековалентносвязанных комплексов максимальное значение  $CF$  фактора  $\max CF < -1.19$ . Комплементарность для рассматриваемой системы рассчитана методом AlteQ по уравнению (1). Анализ графиков зависимости  $CF=f(SUMR1R2)$  и величины  $CR2$  позволили установить конформеры, которые могут быть реализованы в кристалле с  $CR2 > 0.88$  и  $\max CF < -1.19$  (рис. 4а и б), а также отбросить конформеры, которые не могут быть реализованы из-за перекрытия кластера с окружением  $\max CF \geq -1.19$  (рис. 4в). Определено, что при кристаллизации кроме исходной структуры, возможно образование двух конформеров с  $\varphi=315^\circ$  и  $\varphi=330^\circ$  (рис. 4). Исследование конформационных превращений в растворе и кристаллах позволяет определять растворитель для проведения хроматографии, кристаллизации, что является важным для создания катализаторов, используемых в стереоселективных и стереоспецифических реакциях.

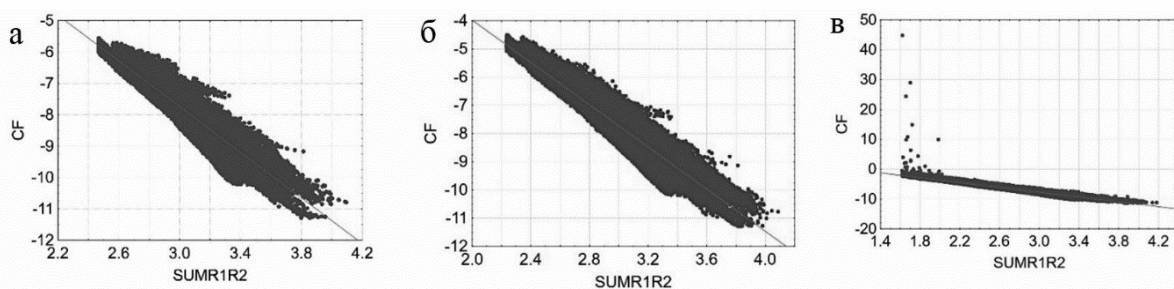


Рисунок 4. Корреляция между фактором комплементарности и суммой расстояний SUMR1R2 для кластерных конформеров осмия: исходная структура  $\phi = 323^\circ$  (а), конформер с  $\phi = 330^\circ$  (б), конформер с  $\phi = 300^\circ$  (в)

В пункте 3.3 представлены результаты исследования структуры и физико-химических свойств  $\text{TiO}_2$  и его комплексов с красителями, аминокислотами, дипептидами. Согласно литературным данным адсорбция красителя и фотоэлектрические свойства наночастиц  $\text{TiO}_2$  возрастают с ростом их размера и объяснить это удельной поверхностью затруднительно. Для установления факторов, влияющих на эти свойства, проведено моделирование наночастиц сферической формы, основанное на трансляции элементарной ячейки анатаза вдоль осей а, b и с, состава от  $[3 \times 3 \times 1]$  до  $[10 \times 10 \times 3]$ . Геометрия кластеров приведена к сферической форме с последующим регулированием стехиометрии числа атомов, расположенных на поверхности структуры (рис. 5), основанном на принципе поиска наиболее стабильной наночастицы с наименьшей энергией, определенной методом MERA. В литературных источниках методами сканирующей туннельной микроскопии и сканирующей туннельной спектроскопии, описано образование дефектов, пор и туннелей в наночастицах  $\text{TiO}_2$ , влияющие на их свойства. Показано, что дефекты (потери) чаще всего образуются в месте, где при трансляции стояли атомы элементарной ячейки, но удаленные при регулировании стехиометрии. В результате моделирования получено 48 сферических наночастиц  $(\text{TiO}_2)_n$ , где  $n = 17 - 568$ . Наночастицы имеют внутренние сквозные пустоты –

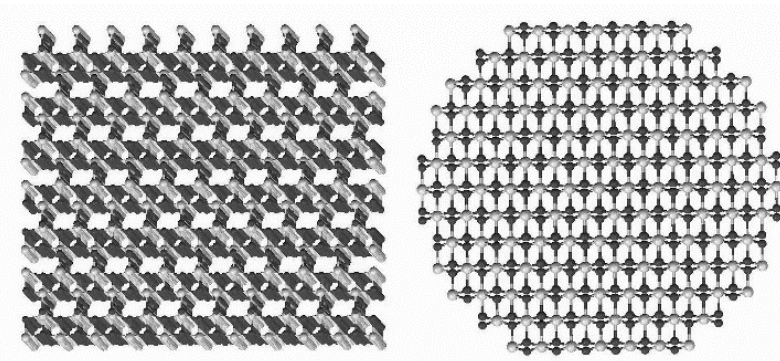


Рисунок 5. Строение наночастицы  $\text{TiO}_2$ : нанотрубка (слева), наносфера (справа)

туннели, образующиеся при трансляции элементарной ячейки. Количество и длина туннелей увеличивается с ростом диаметра наночастицы. Размеры туннелей не позволяют попасть внутрь красителю, но

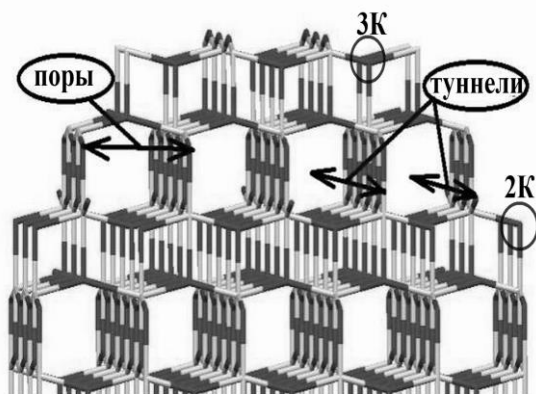


Рисунок 6. Поры, туннели, 2К кислород (1), 3К кислород (2) фрагмента [5×5×4]

он может располагаться на входе в туннели, которые представляют собой поры, находящиеся на поверхности (рис.6). Также поры образуются между атомами боковых фрагментов туннелей, при участии двухкоординированных (2К) и трехкоординированных (3К) атомов кислорода, размером 3.78 Å, 4.85 Å и 7.22 Å. Кислород 2К характеризуется большей площадью доступной поверхности, чем кислород 3К. С ростом диаметра увеличивается количество 2К кислородов. В первую очередь молекулы красителя взаимодействуют с 2К кислородами и только после вовлечения их всех во взаимодействие, краситель адсорбируется на поверхности наночастицы через 3К кислород. Сопоставление расчетных плотностей модельных наночастиц с литературными данными темплатного синтеза [Ichijo, T. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2013., 135. 6786–6789.], показало высокое качество моделирования сферических TiO<sub>2</sub> (табл. 2).

Таблица 2. Молекулярная масса (Mr), диаметр (d) и плотность (ρ) сферических наночастиц TiO<sub>2</sub>, полученных экспериментальным и теоретическим методами

Эксперимент			Теория		
d нм	Mr г/моль	ρ г/мл	d нм	Mr г/моль	ρ г/мл
2	6961	2.04	2	6938	2.16
2.1	8777	2.22	2.1	8952	2.24
2.2	10386	2.29	2.2	10071	2.25

Таким образом, предложенный подход позволяет на высоком уровне выполнять моделирование наночастиц заданного размера, что является необходимым для исследования в системах взаимодействий сорбент–сорбат адсорбционных, фотоэлектрических свойств и их изменения с ростом размера наночастиц.

Проведено исследование адсорбции красителей, аминокислот и дипептидов на поверхности наночастиц TiO<sub>2</sub> сферической формы. Определить строение комплексов позволило компьютерное моделирование с учетом влияния растворителя при использовании алгоритма MOPS, с последующим сопоставлением их энергий, найденных в рамках модели MERA, с экспериментальными значениями свободной энергии Гиббса адсорбции (ΔG). Для определения особенностей взаимодействия красителя с наночастицей сферической формы проведено моделирование комплекса «TiO<sub>2</sub> – краситель» с учетом влияния растворителя. На примере красителя

цис-бис(изотиоцианато)бис(2,2'-бипиридил-4,4'-дикарбоксилато)-рутения(II) (N3) показано, что две карбоксильные группы красителя взаимодействуют с кислородами поверхности с межмолекулярными расстояниями 2.25 Å и 2.56 Å (рис. 7).

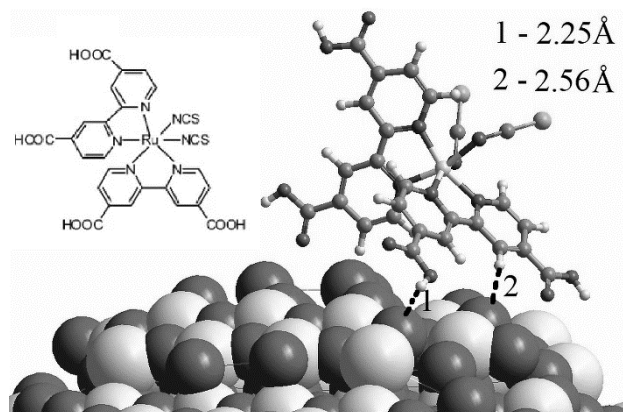


Рисунок 7. Комплекс рутениевого красителя N3 с наночастицей TiO<sub>2</sub>

красителей на наночастице не дают однозначного ответа о межмолекулярных взаимодействиях в комплексе и его строении. Проведено моделирование комплексов для аминокислот как в молекулярной форме (у дипептидов с учетом таутомера), так и в цвиттер-ионной форме с учетом влияния растворителя (H<sub>2</sub>O – для аминокислот и H дипептидов, и D<sub>2</sub>O – для D дипептидов). Показано, что энергии комплексов аминокислот в цвиттер-ионной форме (E<sub>2</sub>) ниже, чем в молекулярной (E<sub>1</sub>) (табл.3).

Таблица 3 Энергии комплексов для аминокислот (AA) в молекулярной (E<sub>1</sub>) и цвиттер-ионной форме (E<sub>2</sub>)

AA	E <sub>1</sub> , кДж/моль	E <sub>2</sub> , кДж/моль	AA	E <sub>1</sub> , кДж/моль	E <sub>2</sub> , кДж/моль
Gly	-741.11	-860.82	Ala	-738.06	-859.73
Gln	-754.71	-868.35	Val	-720.15	-819.90
Ser	-749.35	-850.86	Leu	-716.93	-826.97
Thr	-729.40	-833.37	Ile	-714.46	-849.64
Asn	-749.48	-829.15	His	-634.54	-779.10
Glu	-735.84	-871.65	Phe	-722.95	-825.72
Asp	-735.84	-886.46	Trp	-687.26	-791.65
Arg	-712.49	-806.88	Pro	-676.80	-727.73
Lys	-727.30	-851.78	Met	-730.78	-845.38

Обнаружено, что в комплексах с аминокислотами взаимодействие осуществляется через аминогруппу адсорбата и кислород наночастицы. Степень участия аминогруппы в водородных связях влияет на общую

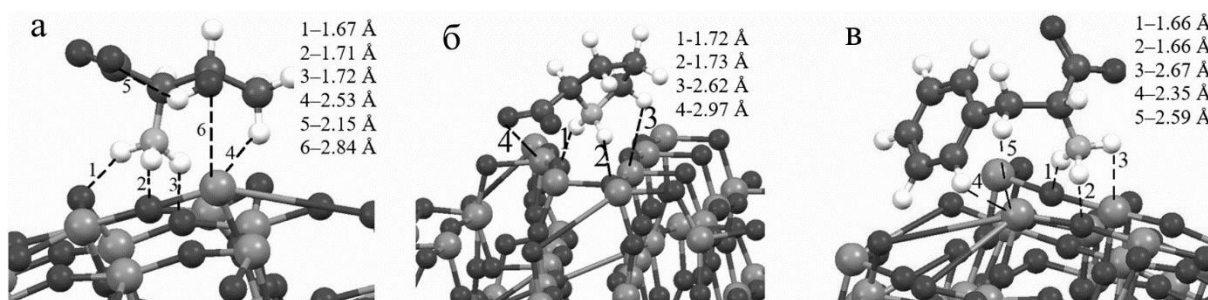


Рисунок 8. Межмолекулярные взаимодействия в комплексах: «TiO<sub>2</sub> – Thr» (а), «TiO<sub>2</sub> – Pro» (б), «TiO<sub>2</sub> – Phe» (в)

энергию комплекса и адсорбцию алифатических аминокислот. Боковые цепи также участвуют в межмолекулярном взаимодействии. Для полярных аминокислот, как и в случае алифатических аминокислот, важным взаимодействием в комплексе является водородная связь, а также взаимодействие O...Ti (рис. 8а). Противоположная ситуация наблюдается для неполярных и заряженных аминокислот (рис. 8б). Участие альфа-аминогруппы в водородной связи не критично во взаимодействии с наночастицей. В этих случаях адсорбция аминокислот увеличивается с

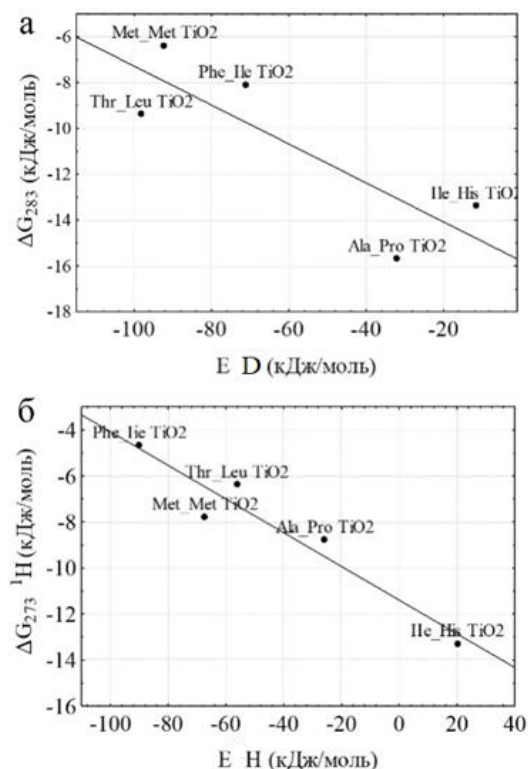


Рисунок 9. Взаимосвязь свободной энергии Гиббса с энергией комплексов: «TiO<sub>2</sub> – D–дипептид» (а), «TiO<sub>2</sub> – H–дипептид» (б)

увеличением точек контакта с наночастицей. Для ароматических аминокислот стабильность комплексов, как с экспериментальной, так и с теоретической точки зрения, определяется образованием взаимодействия π...Ti между ароматической системой и поверхностью (рис. 8в).

Корреляция энергией комплексов цвиттер-ионов дипептидов со свободной энергией Гиббса (рис. 9) ( $\Delta G = -15.77 - 0.085 \cdot E$ ,  $R=0.84$  для D–дипептидов и  $\Delta G = -11.40 - 0.073 \cdot E$ ,  $R=0.96$  для H–дипептидов) и их более высокая комплементарность наночастицам TiO<sub>2</sub> (рис. 10) (большие значения CR<sub>2</sub> зависимости (1)) показали, что дипептиды также адсорбируются в цвиттер-ионной форме. Найдено, что зоны определяющие комплементарное поле различны для всех комплексов и



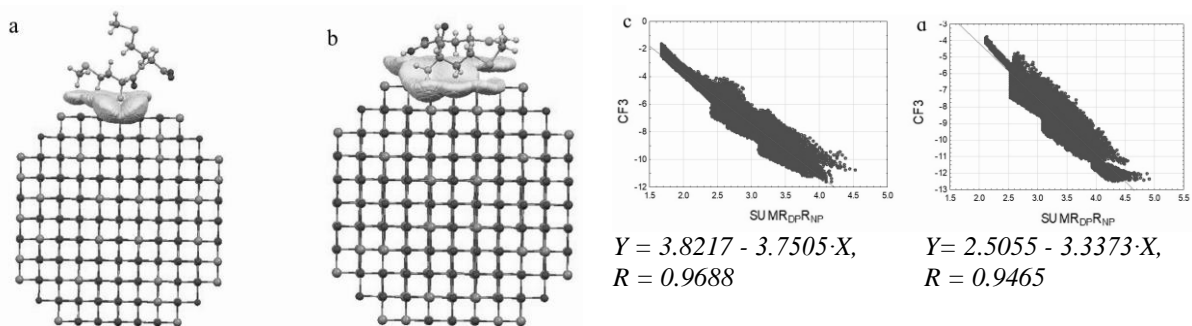


Рисунок 10. Комплементарное поле комплексов «TiO<sub>2</sub> – Met-Met» с дипептидом в цвиттер-ионной форме (a) и молекулярной форме (b). Корреляция фактора комплементарности CF3 и суммы расстояний sumRDPRNP (эквивалент SUMR1R2) для комплекса «TiO<sub>2</sub> – Met-Met» с дипептидом в цвиттер-ионной форме (c) и молекулярной форме (d)

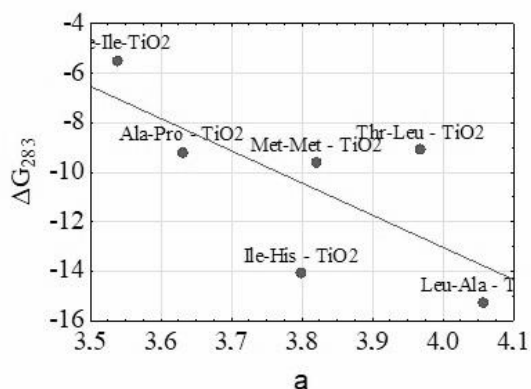


Рисунок 11. Взаимосвязь параметра  $a$  уравнения  $CF = a - b \cdot SUMR1R2$  с экспериментальными значениями энергии Гиббса

зависят от атомов, участвующих в межмолекулярных взаимодействиях. Кроме того,  $a$ -параметр уравнения (1) для комплексов с цвиттер-ионным дипептидом коррелирует с экспериментальными значениями энергии Гиббса (рис. 11) и может являться мерой сродства связывания дипептида с наночастицей. Анализ комплексов «TiO<sub>2</sub> – Н-пептид» показал, что пептиды ориентируются протонированными аминогруппами к поверхности анатаза. Депротонированная карбоксильная группа или частично участвует во

взаимодействии с поверхностью (например, в комплексе Leu-Ala, Thr-Leu), или удалена от поверхности (Ile-His, Ala-Pro, Met-Met, Phe-Ile) и может быть центром взаимодействия для молекул второго адсорбционного слоя. Основным структурообразующим контактом является водородная связь, которая образуется между протонированной аминогруппой и поверхностью наночастицы. Аминогруппа максимально близко подходит к поверхности анатаза, располагается над порой с образованием водородных связей. Боковые цепи пептида также участвуют в межмолекулярном взаимодействии с поверхностью наночастицы, что отражается на стабильности полученных комплексов. Дейтерирование пептидов влияет на структуру комплекса «дипептид – TiO<sub>2</sub>». Конформация пептидов при образовании комплекса изменяется, также изменяется расположение молекулы на поверхности наночастицы. При этом, как и в случае Н-пептидов, основным межмолекулярным контактом является взаимодействие между кислородом TiO<sub>2</sub> и дейтерированной аминогруппой

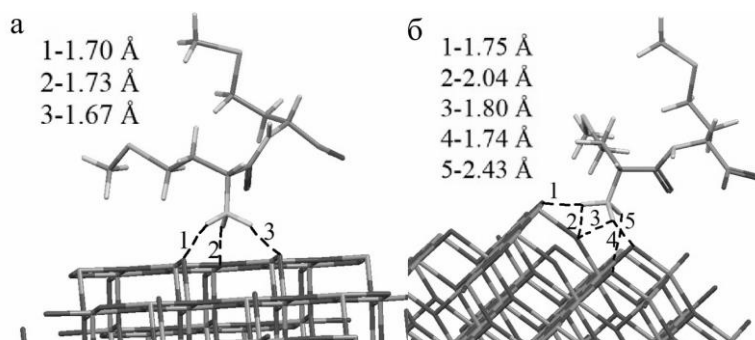


Рисунок 12. Структура комплекса «TiO<sub>2</sub> – H-met-met» (а) и «TiO<sub>2</sub> – D-met-met» (б)

пептида.

Дейтерирование дипептида меняет сокращенные контакты комплекса, и его стабильность (рис. 12). Соответствие полученных результатов экспериментальным данным позволяет использовать структуры комплексов,

полученные в результате моделирования, для изучения и прогноза их физико-химических свойств.

Проведено исследование адсорбционных и фотоэлектрических свойств наночастиц диоксида титана. Важным параметром, влияющим на адсорбцию красителя на наночастицах TiO<sub>2</sub>, является удельная площадь поверхности (SA). SA Модельных наночастиц уменьшается с увеличением

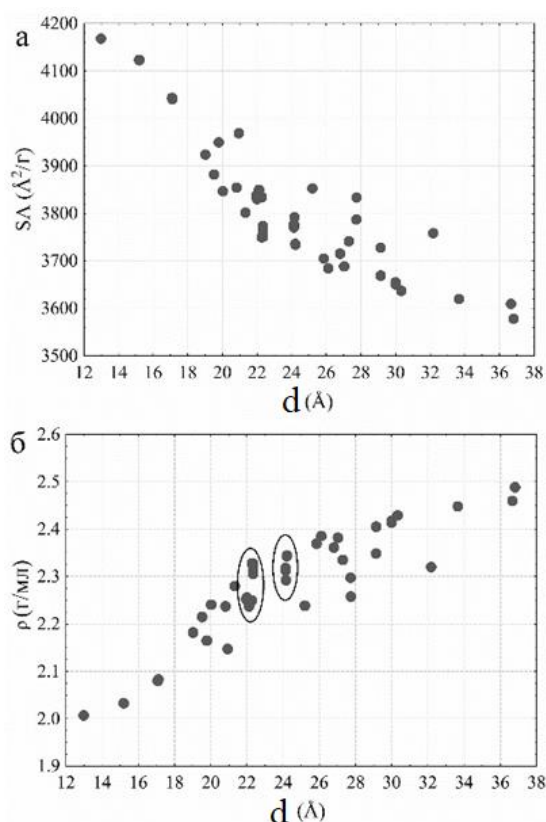


Рисунок 13. Зависимость площади поверхности SA (а) и плотности  $\rho$  (б) от диаметра наночастицы d. Выделена область, соответствует изомерным наночастицам

диаметра согласно уравнению:  $SA = 4967.11 - 71.37 \cdot d + 0.67 \cdot d^{2.1}$ ,  $R=0.94$  (рис. 13а). В некоторых случаях рост адсорбции при увеличении размера наночастиц и уменьшении удельной площади поверхности объясняют высокой пористостью наночастиц. Одним из способов оценки пористости является определение плотности наночастиц. Расчет плотности с использованием модели MERA для всех исследуемых наночастиц показал, что плотность наночастиц увеличивается с увеличением диаметра  $\rho = 0.48 \cdot d / (1 + 0.17 \cdot d)$ ,  $R=0.94$  (рис. 13б). При этом установлена возможность получения изомерных наночастиц, т.е. наночастиц, которые имеют одинаковые размеры, но разную плотность, что связано с особенностями расположения туннелей в наночастицах, а также количеством и размером пор на поверхности наночастиц. Вероятность

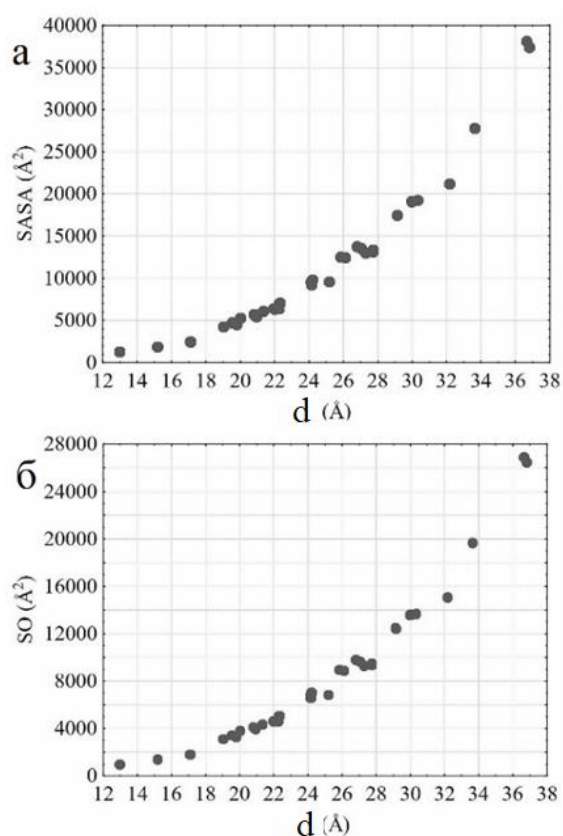


Рисунок 14 Взаимосвязь дескрипторов SASA (а), SO (б) с диаметром наночастиц

потенциальных центров взаимодействия красителя с поверхностью наночастицы, что приводит к увеличению адсорбции. Полученные уравнения (рис. 13 и рис. 14), обладают высокой прогностической точностью и могут быть использованы для расчета площадей поверхности (SASA, SO) и плотности ( $\rho$ ) для наночастиц различного диаметра. Результаты прогноза плотности наночастиц представлены в таблице 4.

На основе предложенных уравнений, полученных для модельных наночастиц, были рассчитаны SASA, SO и  $\rho$  для экспериментальных наночастиц сферической формы размером 9.8 нм, 10.7 нм, 15.3 нм, 18.9 нм, 22.5 нм с известными фотоэлектрическими и адсорбционными свойствами [Chou, T.P. et all. // J. Phys. Chem. C. 2007., 111, 6296-6302]. Показано, что адсорбция красителя увеличивается с увеличением SO и SASA (рис. 15). Результаты моделирования красителя на поверхности диоксида титана подтверждают важную роль кислорода наночастицы в адсорбционных процессах. С увеличением размера наночастиц изменяются не только

получения наночастиц с разными характеристиками при одинаковом диаметре экспериментально подтверждена Ichijo и др. [Ichijo, T. et all. // J. Am. Chem. Soc. 2013., 135. 6786–6789.]. С целью определения дескрипторов, влияющих на адсорбционные свойства, проведен расчет в рамках модели MERA.

Найдены уравнения взаимосвязей площади доступной для растворителя поверхности наночастицы (SASA) и площади доступной для растворителя поверхности атомов кислорода (SO) с диаметром наночастиц (d):  
 $SASA = 6788.57 - 709.28d + 6.37d^{2.52}$ ,  
 $R = 0.996$ ,  
 $SO = 4671.70 - 486.12d + 4.45d^{2.52}$ ,  
 $R = 0.996$  (рис. 14). С увеличением диаметра наночастицы количество атомов кислорода на поверхности наночастицы увеличивается, т. е. увеличивается количество

Таблица 4. Значения расчетной плотности  $\rho$  (г/мл) для наночастиц TiO<sub>2</sub> диаметра d (нм)

d	2.1	2.2	9.8	10.7	15.3	17.0	18.9	22.5
$\rho$	2.22	2.29	2.68	2.61	2.31	2.22	2.14	2.0



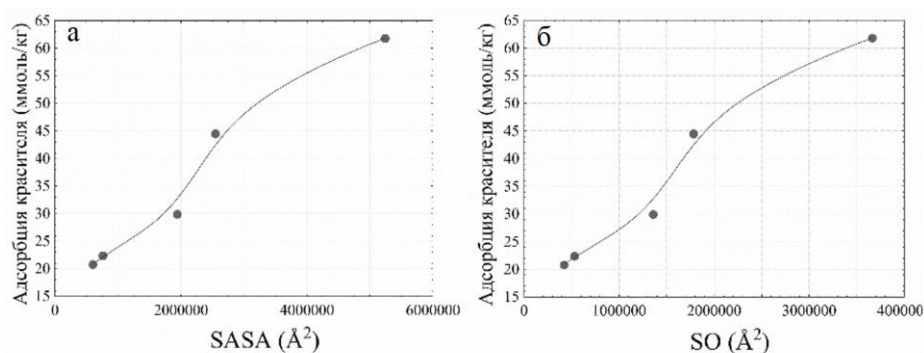


Рисунок 15. Взаимосвязь адсорбции красителя (AK) с SASA (а) и SO (б)

$$AK = 10.78 + 0.00058 \cdot SASA^{0.78} / (1 + SASA^{-0.0068}), R = 0.98$$

$$AK = 10.86 + 0.00051 \cdot SO^{0.77} / (1 + SO^{-0.15}), R = 0.98$$

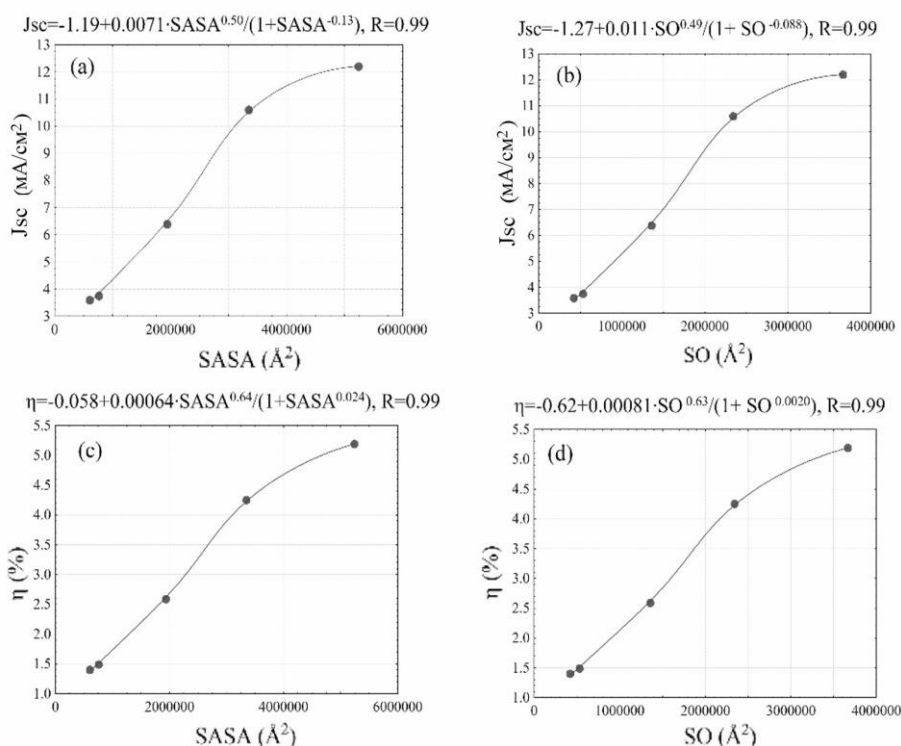


Рисунок 16. Взаимосвязь плотности тока короткого замыкания (Jsc) (а, б) и эффективности преобразования солнечной энергии (η) (с, d) с SASA и SO

адсорбционные, но и фотоэлектрические параметры. Анализ взаимосвязи дескрипторов (SASA, SO) с фотоэлектрическими параметрами показал, что наиболее заметные корреляции наблюдаются с плотностью фототока короткого замыкания (Jsc) и с эффективностью преобразования солнечной энергии (η%) (рис. 16). Определено, что фотоэлектрические свойства (η (%) и Jsc (mA/cm²)) увеличиваются с увеличением SASA и SO. Установлено, что ключевым фактором, влияющим на адсорбцию красителя N3 и фотоэлектрические параметры, являются свойства самой наночастицы, а именно атомы кислорода, взаимодействующие с красителем N3. В связи с этим установлено, что адсорбция красителя N3,

$J_{sc}$  и  $\eta\%$  связаны с доступной для растворителя площадью поверхности наночастицы, а также с доступной для растворителя площадью поверхности кислорода.

Таким образом, полученные взаимосвязи могут использоваться для прогноза адсорбционных и фотоэлектрических характеристик наночастиц диоксида титана заданного размера.

### Выводы:

1. Моделирование структур комплексов 3-гидразоно-6-(3,5-диметилпиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразинов с солями металлов  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и расчёт ИК-спектров показало хорошее согласие с данными ИК-спектроскопии. Установлено, что расчетные колебательные характеристики смещаются относительно экспериментального спектра не более, чем на  $40 \text{ см}^{-1}$ .
2. Анализ конформационных состояний комплексов осмия в различных растворителях показал, что в диоксане кластер с морфолиновым фрагментом находится в конформациях глобального и локальных минимумов, мало отличающихся по энергии. В дихлорметане и трихлорметане свободное вращение органического лиганда затруднительно, поэтому возможно образование устойчивых конформеров в положении третьего локального и глобального минимума. При рассмотрении кластеров с пинановым, карановым, аминокислотными фрагментами растворитель значительно не меняет потенциальную кривую внутреннего вращения.
3. Проведённое моделирование сферических наночастиц анатаза различного диаметра позволило рассчитать плотность вещества, соответствующую каждому диаметру. Обнаружено, что расчётная плотность хорошо согласуется с экспериментальной, определённой для наночастиц  $\text{TiO}_2$  различного диаметра, полученных методами темплатного синтеза.
4. Проведённое моделирование комплексов наночастиц анатаза с красителями, аминокислотами и дипептидами показало образование водородной связи между кислородами поверхности  $\text{TiO}_2$  и карбоксильными или аминогруппами сорбата. Определены количественные модели экспериментальной свободной энергии Гиббса и расчётной полной энергии комплексов, что позволяет осуществлять прогноз свободной энергии Гиббса для неизвестных комплексов сорбат-сорбент.
5. Проведённое моделирование комплексов  $\text{TiO}_2$  с Ru-содержащим красителем N3 позволило определить количественные модели, связывающие экспериментальные характеристики (удельная адсорбция красителя, плотность тока короткого замыкания и эффективность преобразования солнечной энергии) с площадью доступной для

растворителя поверхности наночастиц и кислорода наночастиц с коэффициентами корреляции не ниже 0,98. Полученные модели позволяют выполнять прогноз данных характеристик для наночастиц любого размера, что важно для создания новых высокоэффективных сенсibilизированных красителем солнечных элементов.

**Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:**

1. Гришина, М.А. Исследование конформационных состояний субстратов изоформы 3A4 цитохрома P450 / М.А. Гришина, В.А. Потемкин, А.А. Погребной, **Н.Н. Ившина** // Биофизика. – 2008. – Т. 53. – Вып. 5. – С. 758–765.
2. **Ившина, Н.Н.** Теоретическое исследование изменения колебательных характеристик при комплексообразовании замещенных 1,2,4,5–тетразинов с 1,2,3–бензотриазолом / Н.Н. Ившина, Е.В. Барташевич, В.А. Потемкин, М.А. Гришина, Р.И. Ишметова, Г.Л. Русинов, Н.И. Латош, П.А. Слепухин, В.Н. Чарушин // Журнал структурной химии. – 2009. – Т. 50. – № 6. – С. 1102–1107.
3. Потемкин, В.А. Теоретическое исследование конформационных особенностей трехосмиевых кластеров / В.А. Потемкин, **Н.Н. Ившина**, В.А. Макасов // Журнал структурной химии. – 2009. – Т. 50. – С. 150–158.
4. Афонькина, Е.С. Реализация параллельной версии программы расчета лекарственных средств с использованием Т–Системы с открытой архитектурой (OpenTS) / Е.С. Афонькина, М.А. Гришина, **Н.Н. Ившина**, Г.А. Матвеев, В.А. Потемкин. // Программные системы: теория и приложения. Переславль – Залесский. – 2009. – С. 217–223.
5. Афонькина, Е.С. Влияние структурных характеристик ингибиторов дигидрофалатредуктазы на их метаболические свойства / Е.С. Афонькина, **Н.Н. Палько**, Г.А. Матвеев, Н.А. Тореева, В.А. Потемкин, М.А. Гришина // Журнал структурной химии. – 2012. – Т. 53. – №2. – С. 382–389.
6. Потемкин, В.А. Исследование структуры комплексов некоторых переходных металлов с 3–гидразоно–6–(3,5–диметилпиразол–1–ил)–1,2,4,5–тетразинами в комбинации спектральных и квантово–химических методов / В.А. Потемкин, М.А. Гришина, **Н.Н. Ившина**, Е.В. Черданцева, А.И. Матерн, Р.И. Ишметова, О.В. Корякова, Г.Л. Русинов // Бутлеровские сообщения. – 2012. – Т. 31. – №7. – С. 24–32.
7. Shchelokov, A. Adsorption of Native Amino Acids on Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>: Physical Chemistry, QSPR, and Theoretical Modeling / A. Shchelokov, **N. Palko**, V. Potemkin, M. Grishina, R. Morozov, E. Korina, D. Uchaev, I. Krivtsov, O. Bol'shakov // Langmuir. – 2019. – V. 35. – № 2. – P. 538–550.
8. Potemkin, V. Quantum theory of atoms in molecules for photovoltaics / V. Potemkin, **N. Palko**, M. Grishina // Solar Energy. – 2019. – V. 190. – P. 475–487.

9. **Palko, N.N.** Decision tree for mechanism of antitumor drugs action prediction / N.N. Palko, V.A. Potemkin, M.A. Grishina // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия. – 2019. – Т. 11. – № 1. – С. 18–24.
10. **Palko, N.** Theoretical study of the surface structure of anatase nanoparticles: effect on dye adsorption and photovoltaic properties / N. Palko, V. Potemkin, M. Grishina // New Journal of Chemistry. – 2020. – V. 44. – I. 40. – P. 17267–17276.
11. Savkov, B.Y. Unusual Synthesis of Triosmium Carbene Clusters by Tandem Activation of Chlorohydrocarbons and Heterocyclic Amines / B.Y. Savkov, A.V. Virovets, E.V. Peresypkina, V.A. Potemkin, **N.N. Palko**, V.A. Maksakov // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2021. – V. 2021. – I. 10. – P. 989–996.
12. Korina, E. Probing Adsorption of Dipeptides on Anatase in H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O: Thermodynamics and Molecular Geometry / E. Korina, S. Naifert, **N. Palko**, M. Grishina, V. Potemkin, R. Morozov, A. Adawy, R. Merono, V. Avdin, A. Schelokov, V. Popov, O. Bol'shakov // ChemPhysChem. – 2021. – V. 22. – I. 24. – P. 2550–2561.
13. **Palko, N.** Preferred conformations of osmium cluster in terms of electron density / N. Palko, M. Grishina // Chemical Physics Letters. – 2022. – V. 809. – Article ID: 140174. – 6 p.

Палько Надежда Николаевна

СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АГЛОМЕРАТОВ,  
ВКЛЮЧАЮЩИХ АТОМЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Специальность 1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Подписано в печать 21.10.2024.

Гарнитура Times New Roman.

Формат 60x84/16. Усл. печ. лист 1,25.

Способ печати – оперативный. Тираж 100 экз.

Отпечатано в типографии ООО «Печатный Двор».  
г. Челябинск, Кирова, 130, корпус 1, тел. 8(351)263-51-18.