Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)»

На правах рукописи

Палько Надежда Николаевна

Структура и физико-химические свойства агломератов, включающих атомы переходных металлов

Специальность 1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

> Научный руководитель: доктор химических наук Гришина Мария Александровна

Челябинск – 2024

оглавление

| ВВЕДЕНИЕ | 4 |
|--|---------|
| ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ | 9 |
| 1.1. Исследование структуры и физико-химических свойств производных 1,2,4,5-тетразина | 9 |
| 1.1.1. Применение производных 1,2,4,5-тетразина | 9 |
| 1.1.2. Исследование свойств производных 1,2,4,5-тетразина | 10 |
| 1.1.3. Производные 1,2,4,5-тетразина в супрамолекулярной химии | 11 |
| 1.1.4. Исследование строения производных 1,2,4,5-тетразина | 12 |
| 1.2. Исследование структуры и физико-химических свойств соединений осми | RN |
| | 14 |
| 1.2.1. Применение соединений осмия | 14 |
| 1.2.2. Соединения осмия в фотоэлектрике | 15 |
| 1.2.3. Соединения осмия в медицине | 17 |
| 1.2.4 Особенности строения осмиевых кластеров | 18 |
| 1.3. Исследование структуры и физико-химических свойств TiO ₂ | 19 |
| 1.3.1. Применение ТіО ₂ | 19 |
| 1.3.2. Влияние параметров наночастиц TiO ₂ на фотоэлектрические свойства | 19 |
| 1.3.3. Влияние красителя на фотоэлектрические свойства | 22 |
| 1.3.4. Особенности взаимодействия красителей с поверхностью наночастицы TiO ₂ | ו 23 |
| 1.3.5. Особенности взаимодействия аминокислот, дипептидов с поверхносты наночастицы TiO ₂ | ю 25 |
| 1.4. Методы моделирования структуры и физико-химических свойств соединений | 28 |
| 1.4.1. Алгоритм AlteQ | 28 |
| 1.4.2. Оценка комплементарности структур методом AlteQ | 35 |
| 1.4.3. Достоверность расчетов методом AlteQ | 37 |
| 1.4.4. Моделирование комплексов (методы Globa, Infant, MOPS) | 39 |
| 1.4.5. Достоверность расчетов методом MOPS | 42 |
| 1.4.6. Модель MERA | 43 |
| 1.4.7. Достоверность метода MERA | 44 |
| ГЛАВА 2. МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И РАСЧЕТА | 46 |
| 2.1. Моделирование комплексов 1,2,4,5-тетразинов с аминами и солями металлов | 46 |

| 2.2. Расчет колебательных характеристик комплексов производных 1,2,4,5- тетразинов с аминами и солями металлов | 46 |
|---|----------|
| 2.3. Конформационный анализ металлоорганических комплексов осмия с органическими лигандами | 47 |
| 2.4. Расчет фактора комплементарности | 48 |
| 2.5. Моделирование наночастиц ТіО2 сферической формы | 48 |
| 2.6. Моделирование комплексов TiO ₂ с красителями, аминокислотами, дипептидами | 49 |
| 2.7. Расчет физико-химических свойств комплексов | 49 |
| ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ | 51 |
| 3.1. Моделирование структуры и физико-химических свойств комплексов 3,6 дизамещенных 1,2,4,5-тетразинов | 5- 51 |
| 3.1.1 Моделирование комплексов 3,6-дизамещенных 1,2,4,5-тетразинов с аминами и солями металлов | 51 |
| 3.1.2. Анализ ИК спектров комплексов 3,6-дизамещенных 1,2,4,5-тетразинов солями металлов | c 55 |
| 3.1.3. Анализ ИК спектров комплексов 3,6-дизамещенных 1,2,4,5-тетразинов аминами | с 56 |
| 3.2. Моделирование структуры и физико-химических свойств металлоорганических комплексов осмия | 64 |
| 3.2.1. Конформационный анализ металлоорганического комплекса осмия с морфолиновым фрагментом | 64 |
| 3.2.2. Анализ комплементарности осмиевого кластера с морфолиновым фрагментом | 72 |
| 3.2.3. Конформационный анализ кластеров с пинановым, карановым, аминокислотными фрагментами | 78 |
| 3.3. Моделирование структуры и физико-химических свойств TiO ₂ и его комплексов с красителями, аминокислотами, дипептидами | 84 |
| 3.3.1. Моделирование наночастиц ТіО2 сферической формы | 84 |
| 3.3.2. Моделирование комплексов «ТіО ₂ - краситель» | 87 |
| 3.3.3. Моделирование комплексов «TiO ₂ - аминокислота» | 90 |
| 3.3.4. Моделирование комплексов «ТІО ₂ - дипептид» | 100 |
| 3.3.5. Прогноз физико-химических свойств наночастиц ТіО ₂ | .110 |
| 3.3.6. Прогноз адсорбционных свойств наночастиц TiO ₂ | .114 |
| 3.3.7. Прогноз фотоэлектрических свойств наночастиц TiO ₂ | .116 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ | .119 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ | .121 |

введение

Актуальность работы. Молекулярные агломераты на основе диоксида титана, осмиевых кластеров, и производных тетразина, включающие элементы переходных металлов, вызывают интерес для исследователей, поскольку физико-химические свойства и находят проявляют уникальные 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 тетразина 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 (PCA). Если комплекс находится в растворе или в виде порошка, плохо растворяющегося в органических растворителях, определить строение комплекса позволяет инфракрасная (ИК) спектроскопия. В случае центров образования нескольких потенциальных 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-тетразина, рассчитать ИК спектры данных структур с аминами и солями металлов CuCl₂·2H₂O, NiCl₂·6H₂O, Cu(CH₃COO)₂·H₂O, MnCl₂·2H₂O, сопоставить расчетные и экспериментальные ИК спектры.

2. Установить влияние растворителей, а также внутри- и межмолекулярных взаимодействий на конформационное состояние кластерных комплексов Os_n(CO)_mL 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 TiO₂ 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.

 Установлены структурные особенности комплексов, определены внутри- и межмолекулярные нековалентные взаимодействия между наночастицей диоксида титана и красителями, аминокислотами, депиптидами, влияющие на их адсорбцию.
 Установлены новые дескрипторы, позволяющие прогнозировать удельную адсорбцию, плотность фототока короткого замыкания (Jsc) и эффективностью преобразования солнечной энергии (η, %) 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

6

плотность, установленную с помощью низкотемпературной рентгеновской дифракции высокого разрешения.

Достоверность результатов. Достоверность научных результатов обеспечивается использованием современных компьютерного методов 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 CuCl₂·2H₂O, NiCl₂·6H₂O, Cu(CH₃COO)₂·H₂O, MnCl₂·2H₂O 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 Os_n(CO)_mL 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.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ 1.1. Исследование структуры и физико-химических свойств производных 1,2,4,5-тетразина 1.1.1. Применение производных 1,2,4,5-тетразина

Тетразины на протяжении многих лет вызывают интерес из-за их физикохимических свойств. 1,2,4,5-Тетразины имеют плоскую геометрию молекулы, содержат четыре электроноакцепторных гетероатома, что отражается на их свойствах: высокая электрофильность, пониженная ароматичность, склонность к Исходный 1,2,4,5-тетразин раскрытию цикла. редко используется В координационной химии, что, вероятно, связано со сложностями в его получени и обращении с ним. В связи с этим, сим-тетразин успешно использован для синтеза различных энергетических материалов (взрывчатых веществ, топлив), для получения молекул, применяемых в нелинейной оптике, активных люминесцентных устройств, электрохимических систем. Тетразины применяются в качестве функциональных групп для сборки супрамолекулярных систем или в качестве структурных элементов И вспомогательных лигандов как координационные соединения [1-4].

В координациооной химии на основе тетразина важным является сродство к электрону тетразина, который обеспечивает перенос заряда способом, близким к проводящему полимеру, тетразиновое кольцо обеспечивает электронную связь между металлическими центрами. При этом, получаемые комплексы проявляют свойства. электрохимические Установлено, хорошие что большинство производных тетразина могут принять второй электрон, несмотря на электрохимическую необратимость процесса в стандартных условиях. Было предположено, что в результате второго переноса электрона не образуется стабильного дианиона из-за вероятного взаимодействия с водой или протонных примесей, а формируется стабильная частица, которая медленно реокисляется в исходный анион-радикал, который полностью восстанавливается. Также было определено, что анион-радикал всех тетразинов обладает стабильностью в отсутствии доноров протонов, а потеря обратимости зависит от кислотности донора протонов и от его количества.

Известны производные тетразина, проявляющие биологическую активность. Так, триазоло[1,5-b]аннелированные 1,2,4,5-тетразины активны в отношении нитчатых антропофильных и зооантропофильных грибов-дерматофитов (Trichophyton, Microsporum и Epidermofiton), вызывающих поражение кожи. Также известны 3-алкилтио-6-(3,5-диметилпиразол-1-ил)[1,2,4]триазоло[4,3-b][1,2,4,5]тетразины проявляющие туберкулостатическую активность с минимальной ингибирующей концентрацией 0,37–3,1 мкг/мл и соединения с антигликирующей и антиагрегантной активностью [5–7].

1.1.2. Исследование свойств производных 1,2,4,5-тетразина

Производные тетразина окрашены, их цвет меняется от фиолетового до оранжевого и красного. Это связано со слабым n- π^* переходом в видимой области. Положение полосы поглощения этого перехода слабо зависит от природы заместителя и не является сольватохромным. В ультрафиолетовой области проявляется переход π - π^* , а его положение зависит от заместителей. Большое количество производных тетразина флуоресцентны. Некоторые производные теразина проявляют флуоресцентные свойства как в растворе, так и в кристаллическом состоянии. Так Одеберт и др. определили, что синтезированные соединения хлорметокси-s-тетразина, диметокси-s-тетразина, хлорнафтокси-s-1,4-бис(хлор-s-тетразинилоксо)бутана проявляют тетразина И полностью обратимое электрохимическое поведение и интенсивную флуоресценцию как в растворе, так и в твердом состоянии. Гонг и др. установили, что флуоресценция различных тетразинов описывается теоретическими методами. Авторы показали, флуоресцируют что только тетразины, замещенные сильно электроотрицательными атомами, остальные не флуоресцируют (или очень слабо флуоресцируют). Такой подход может быть использован для предсказания фотофизического поведения новых тетразинов. Проведенное теоретическое

исследование взаимного расположения орбиталей простых тетразинов показало, что ВЗМО наименее флуоресцентного соединения всегда имеет более высокую энергию. Таким образом, теоретические исследования могут быть отличным инструментом для прогноза свойств, необходимых для дизайна новых флуоресцентных производных тетразина [5-9].

Тетразины использовались для создания структурированных полимеров, к чему было приковано внимание многих исследователей. В 2004 г. Одеберт и др. получили бис(5-(2,2'-битиенил)-1,2,4,5-тетразин, который легко полимеризуется в полимер красного цвета. Полученное соединение проявляло электроактивность как в анодной, так и в катодной областях. Авторы установили, что проводящие полимеры, содержащие тетразины в основной цепи, не могут считаться пдопируемыми, поскольку заряд оказывается скорее локализованным на тетразиновом кольце, при этом перенос заряда происходит путем прыжков между окислительно-восстановительными центрами вместо реальной проводимости [9].

1.1.3. Производные 1,2,4,5-тетразина в супрамолекулярной химии

перспективными Тетразины являются структурами для создания супермолекул. Ученые исследуют как органические структуры, содержащие тетразин, так и комплексы с металлами. Известно исследование Кампос-Фернандес которые контролировать надмолекулярное расположение И др. смогли 3,6-бис(2-пиридил)-1,2,4,5-тетразина металлических комплексов (bptz) посредством взаимодействия с противоанионом. Авторы показали, что при комплексообразовании тетразина с различными переходными металлами ряда (Ni, Zn, Mn, Fe, Cu) образуются циклические продукты, строение которых (квадратное или пятиугольное) зависит от используемого противоаниона и его взаимодействия с тетразиновым кольцом. Так, относительно небольшие анионы $[ClO_4]^-$ и $[BF_4]^-$, приводят к образованию молекулярных квадратов [{M₄(bptz)₄(CH3CN)₈}⊂X][X]₇, $(M = Zn(II), Ni(II); X = [BF_4]^{-}, [ClO_4]^{-}),$ тогда как более крупный анион [SbF_6]^{-} благоприятствует молекулярному пентагону [$\{Ni_5(bptz)_5-(CH_3CN)_{10}\}\subset SbF_6$][SbF_6]9 (рисунок 1). Молекулярный пятиугольник легко превращается в квадрат в присутствии избытка анионов [BF₄]⁻, [ClO₄]⁻ и [I]⁻, тогда как квадрат Ni(II) может частично превращаться в менее стабильный пятиугольник в более жестких условиях. в присутствии избытка ионов [SbF₆]⁻. Анионообменные реакции инкапсулированного иона в [{Ni₄(bptz)₄(CH3CN)₈}⊂ClO₄][ClO₄]₇ показывают, что более крупный анион, такой как [IO₄]⁻, не может заменить [ClO₄]⁻ внутри полости, но что линейный анион [Br₃]⁻ способен на это. Исследования методом масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением (electrospray ionisation mass spectrometry ESI-MS) реакции между [Ni(CH₃CN)₆][NO₃]₂ и bptz показывают, что продукт является трехъядерным. Масс-спектральные исследования реакций bptz с Mn(II), Fe(II) и Cu(II) в присутствии анионов [ClO₄]⁻ подтверждают наличие молекулярных квадратов [5,10,11].



Рисунок 1 – Примеры комплексов [{Ni₄(bptz)₄(CH₃CN)₈}⊂I][SbF₆]₇ (слева) и [{Ni₄(bptz)₄(CH₃CN)₈}⊂ClO₄][ClO₄]₇ (справа) [11]

1.1.4. Исследование строения производных 1,2,4,5-тетразина

Получение новых соединений 1,2,4,5-тетразина, а также его комплексов приводит к необходимости применения методов компьютерного моделирования комплексов и исследования их структур. Наличие в молекуле 1,2,4,5-тетразина и его производных нескольких потенциальных центров образования межмолекулярного взаимодействия, а также наличия *π*-системы приводит к

вероятному формированию комплексов различного строения, что показывает неоднозначность предположения структуры комплексов производных 1,2,4,5тетразина. Многие из ряда предполагаемых комплексов, могут быть близки по энергии, некоторые из комплексов под воздействием электронного удара не дают пиков молекулярных ионов в масс-спектрах, что свидетельствует о высокой стабильности комплексов [12].

Компьютерное моделирование в сочетании с молекулярной спектроскопией является важным инструментом для предположения структур комплексов [13]. Полезным методом для распознавания структуры является молекулярная спектроскопия, поскольку она дает прямую информацию о присутствующих функциональных группах [14]. В работах [15, 16] комбинированное использование колебательной спектроскопии с методами компьютерного моделирования применялось для решения фундаментальных вопросов хиральности. В работе [14] описано использование экспериментального рамановского спектра и расчета ab initio (оптимизация геометрии структуры и расчет колебательных частот выполнялся с помощью метод теории возмущений Меллера-Плессе (MP2)) для установления абсолютной конфигурации энантиомера бромхлорфторметана. Хеслер и др. в работе [16] показал, что с помощью рамановской спектроскопии в сочетании с квантово-химическими расчетами можно определить абсолютную конфигурацию (R)-[²H1,²H2,²H3]-неопентана, имеющего девять ротамеров. Авторы показали, что методы теории функционала плотности (DFT) были особенно успешны для расчета. Однако колебательные спектры могут быть Хартри-Фока, рассчитаны С использованием множества методов: метод полуэмпирических и эмпирических методов [14, 17, 18]. Очень удобно при изучении строения соединений использовать ИК-спектроскопию, которая показывает хорошо интерпретируемые характеристические частоты. Анализ ИК позволяет судить о таутомерном, конформационном состоянии спектров соединения, а также о возможном образовании ассоциатов [19]. Традиционно качество любого метода расчета колебательных спектров в основном оценивалось на основе отклонения положения пиков от соответствующего экспериментального

спектра [20]. Подобный подход полезен при изучении веществ в жидкой и газовой фазах, которые не могут быть исследованы рентгеноструктурным методом [21]. В работе [22] описано исследование комплексообразования в системах, содержащих ионы меди(II), кобальта(II), никеля(II) и 3-(3,5-диметилпиразол-1-ил)-6-R-1,2,4,5 - тетразинов (R = 2-гидроксиэтиламино, пиперидино) методами вольтамперометрии и спектрофотометрии. Авторы установили, что ионы металлов образуют комплексные соединения с производными 1,2,4,5-тетразина в соотношении 1:1, строение комплексов с ионами меди(II) и кобальта(II) подтверждено данными элементного анализа, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа [22, 23]. В процессе синтеза комплексов могут образовываться структуры, установить строение которых затруднительно. В связи с этим в настоящей работе проведено сопоставление расчетных и ИК спектров комплексов производных 1,2,4,5-тетразина с аминами и солями металлов.

1.2. Исследование структуры и физико-химических свойств соединений осмия

1.2.1. Применение соединений осмия

Осмий – элемент платиновой группы, который занимает особое место среди металлов, что связано с его физико-химическими свойствами [24, 25]. Осмий используют в виде сплавов с другими платиновыми металлами для изготовления устойчивых к истиранию деталей точных инструментов, часов, электрических контактов, медицинских изделий [26]. Некоторые изотопы осмия используют для ядерного синтеза клинических источников излучения, для калибровки массспектрометров. Соединения осмия применяют в органическом синтезе, в качестве катализаторов, красителей, для окрашивания жировой ткани, для оптической и электронной микроскопии, а также для обнаружения отпечатков пальцев [27–29]. Кластеры металлов широко используются в качестве катализаторов, без которых невозможно представить современное химическое производство, а также в качестве красителей, применяемых в сенсибилизированных красителем солнечных элементах (DSSC) [30].

1.2.2. Соединения осмия в фотоэлектрике

Комплексы Os имеют широкие спектры поглощения, относительно длительное время жизни в возбужденном состоянии и хорошую термическую и химическую стабильность [31]. Гретцель и О'Реган в 1991 году описали сенсибилизированные красителем солнечные элементы с эффективностью преобразования солнечной энергии 7,1–7,9% [32]. Авторы использовали электрод, состоящий из высокопористого диоксида титана, насыщенного рутениевым красителем. После представленных результатов, интересы ученых были направлены на разработку передовых материалов для создания солнечных элементов. Одним из вариантов развития данного направления является разработка эффективных красителей. После публикации Гретцеля и О'Регана интерес исследователей был прикован к комплексам Ru, которые можно использовать в фотосенсибилизатора. качестве Одним ИЗ таких красителей был цисбис(изотиоцианато)бис(2,2'-бипиридил-4,4'-дикарбоксилато)рутений(II) (N3). N3 показал выдающиеся на тот период фотоэлектрические свойства с широкой областью чувствительности к видимому свету (спектр эффективности квантовой конверсии (Incedent Photon Conversion Efficiency – IPCE) до 800 нм), время жизни в возбужденном состоянии 20 нс и сильное взаимодействие с поверхностью полупроводника [33, 34]. Также неплохие свойства показал краситель N749 4,4',4"-трикарбокси-2,2':6',2"- $([(C_4H_9)_4N]_3[Ru(Htcterpy)(NCS)_3]$ с tcterpy = терпиридин). Солнечные элементы, изготовленные с этим красителем, имели широкий спектр IPCE во всем видимом диапазоне, простирающийся в ближнюю ИК область до 920 нм [35]. Эффективность преобразования солнечной энергии на нанокристаллических солнечных элементах, сенсибилизированных комплексами рутения, составляла 10-11%. Однако этих сенсибилизаторов недостаточно для поглощения света в красной и ближней инфракрасной области. Расширение области поглощения сенсибилизаторов необходимо повышения для эффективности сенсибилизированных красителем солнечных элементов. Известно, что область поглощения расширяется в сторону больших длин волн при замене координированного металла с Ru(II) на Os(II) [36-41]. В связи с этим, многие ученые сосредоточились на разработке сенсибилизаторов такого типа и сообщили о семействе полипиридиновых красителей осмия. Красители осмия имеют расширенную область светового отклика и аналогичные фотоэлектрические характеристики DSSC, В ПО сравнению с соответствующими фотосенсибилизаторами комплексов рутения. В некоторых случаях сенсибилизаторы комплексов осмия демонстрировали спектр IPCE до 1100 нм [37, 42-46]. Исследования в этой области не прекращаются. Ювита и др. представили разработанный комплекс осмия (СҮС-33О), включающий 2-тиогексил-3,4этилендиокситиофен, функционализированный бипиридильным вспомогательным [47]. лигандом, для красного смещения поглощения Фотоэлемент, сенсибилизированный красителем [Os(H₃tctpy)(TH-EDOT-bpy)Cl]⁺PF₆⁻ (CYC-33O), демонстрирует панхроматическую конверсию за пределами 1000 нм, давая плотность фототока 19,38 мА см⁻², что намного выше, чем у ячеек на основе аналога рутения [Ru(H₃tctpy)(TH-EDOT-bpy)Cl]⁺PF₆⁻ (CYC-33R) и модельного комплекса осмия $[Os(H_3tctpy)(dmbpy)Cl]^+PF_6^-$ (Os -3) (рисунок 2).



Рисунок 2 – Строение осмиевых красителей Os -3, СҮС-33R и СҮС-33O [47]

1.2.3. Соединения осмия в медицине

Уникальные физико-химические свойства осмия позволяют использовать его в качестве биологически активных соединений [48–57]. Известно, что соединения осмия проявляют противоопухолевую активность [58-62]. В связи с этим, особое внимание уделяется металлоорганическим соединениям, обладающими активностью [63, 64]. В 1965 была противораковой Г. установлена антипролиферативная активность цисплатина, что послужило формированию представления о необходимости цис-геометрии для противораковой активности соединений металлов. Ситуация изменилась, когда были получены транс-изомеры, которые проявляли более высокую антипролиферативную активность, чем их цисизомеры.

В связи с этим, синтез, выделение изомеров, выяснение взаимосвязи структура – свойство является важной задачей для установления механизма действия металлоорганических комплексов. Недавно Бухел и др. синтезировали cis-[OsIVCl4(кN2-1H-ind)2] и показали возможность получения транс-изомера trans-[OsIVCl4(KN1-2H-ind)2] [58]. исследовали комплекса Авторы противораковую активность in vitro полученных структур. В результате установлено, что комплексы проявляют антипролиферативное действие на раковые клетки. Также исследовалась влияние растворимости, количества вакантных сайтов и типа лигандов ряда производных карбонильных кластеров осмия на биологическую активность. Ли и др. сообщили, что для цитотоксичности кластеров типа Os₃(CO)₁₂ n(L)n необходима хорошая растворимость и, хотя бы один лабильный лиганд. Авторы также установили несколько кластеров с различными структурными типами, которые были цитотоксичны. При этом было показано, что одной хорошей растворимости недостаточно для цитотоксического действия, также необходим лабильный лиганд в структуре кластера и важным требованием является наличие вакантной координационной площадки в металлоцентре [65]. В связи с этим синтез и исследование строения и свойств новых кластеров осмия представляют большой интерес [66-69].

1.2.4 Особенности строения осмиевых кластеров

Некоторые металлоорганические комплексы могут существовать в виде сильно затрудненных ротамеров. Однако экспериментально установить строение этих ротамеров удается не всегда. Изучение конформационных состояний кластеров, влияния симметрии и хиральности на структуру кристаллов имеет как прикладное, так и фундаментальное значение [70–74]. Подобные исследования проводились для многих соединений. В молекулярных карбонильных кластерных органическими лигандами существенную комплексах С роль играют стереохимические факторы, поскольку каждый атом металла связан с двумя и более объемными фрагментами. При этом существенный вклад во взаимодействия вносят d- и f-элементы из-за их высокой поляризуемости и высокой полярности. Эти эффекты важны для протекания стереоселективных или стереоспецифических процессов с участием хиральных и оптически активных комплексов [75–77].

Савков Б.Ю., Максаков В.А. и др. синтезировали и описали свойства кластера осмия с морфолиновым фрагментом [69]. Изучение полученного кластера показало, что он представляет собой смесь ротамеров. Авторам удалось установить структуру одного конформера; другие возможные структуры не могли быть идентифицированы экспериментально. При координации объемных лигандов важны как внутримолекулярные, так и межмолекулярные взаимодействия с растворителем или другими молекулами кластера. Другими словами, строение комплекса зависит от водородных связей, специфических коротких контактов и взаимодействий [78, 79]. ван-дер-ваальсовых структуры С соседями Экспериментальные данные, полученные Максаковым В.А. и др. были использованы в настоящей работе для проведения конформационного анализа осмиевых кластеров.

1.3. Исследование структуры и физико-химических свойств TiO₂1.3.1. Применение TiO₂

TiO₂ – важный материал при производстве солнечных элементов. Он также широко используется в пищевой и косметической промышленности, экологии, производстве красок и пластмасс и во многих других областях. В то же время преобладающим направлением в изучении TiO₂ являются нанотехнологии [23–27]. Современными методами могут быть синтезированы наночастицы TiO₂ разных размеров и форм. Одним из областей применения наночастиц TiO₂ является производство сенсибилизированных красителем солнечных элементов DSSC, так называемых ячеек Гретцеля [29–32].

В настоящее время существует множество типов фотоэлектрических устройств (кристаллические кремниевые элементы, тонкопленочные солнечные элементы, многопереходные элементы), в основе которых лежат различные материалы, осуществляющие преобразование энергии света в электричество. Это перовскит, жидкие чернила, органополимерные солнечные элементы, светопоглощающие красители, квантовые точки (CdS, Sb₂S₃, CdSe и др.). Среди них сенсибилизированные красителем солнечные элементы с использованием светопоглощающих безметалловых красителей. Многие публикации описывают их разработку [32, 86–94].

В основном современные устройства DSSC состоят из прозрачной проводящей подложки, полупроводника, который часто представляет собой нанопористую пленку TiO₂, фоточувствительного красителя, адсорбированного на пленке TiO₂, редокс пары в электролите и противоэлектрода [95, 96].

1.3.2. Влияние параметров наночастиц ТіО2 на фотоэлектрические свойства

Многочисленные исследования показали, что красители, электролиты и толщина пленки солнечных элементов влияют на эффективность преобразования солнечной энергии [83, 97–108]. Кроме того, свойства солнечного элемента зависят

от дисперсности и структурных характеристик TiO₂ [102,109]. DSSC с большим размером частиц TiO₂ имеют меньшую эффективность преобразования энергии, чем DSSC с малым размером частиц TiO₂ [109]. Для повышения эффективности преобразования энергии авторы исследовали влияние размера частиц TiO₂ на эффективность преобразования энергии в элементах с двухслойной и трехслойной структурами. Авторы определили, что выбор размера наночастиц в нижнем слое является наиболее важным. DSSC с размером наночастиц 5 нм в нижнем слое имеют более высокую эффективность преобразования энергии, чем DSSC с большими размерами частиц, а именно 100 и 200 нм.

В то же время есть примеры, которые показывают увеличение фотоэлектрических параметров с увеличением размера наночастиц, используемых в пленках солнечных элементов [110]. Было продемонстрировано, что с увеличением размера наночастиц TiO₂ увеличивается как эффективность преобразования энергии, так и плотность фототока короткого замыкания. Авторы объясняют рост фотоэлектрических характеристик с увеличением размера наночастиц увеличением адсорбции красителя N3 на поверхности TiO₂. Адсорбция красителя N3 на пленке солнечного элемента увеличивается с увеличением размера частиц TiO₂. Важным параметром, влияющим на адсорбцию красителя на наночастицах TiO₂, является площадь поверхности. Очевидно, что удельная площадь поверхности уменьшается с увеличением размера наночастиц, что, следовательно, должно приводить к уменьшению количества красителя, адсорбированного на наночастице TiO₂. Однако в некоторых случаях авторы определили, что адсорбция красителя на TiO₂ увеличивается с увеличением размера наночастиц.

Недавно Ісһіјо и др. [111] описали получение наночастиц TiO_2 , которое осуществляли под строгим контролем размера частиц с использованием сферического комплекса $Pd_{12}L_{24}$ в качестве эндо-матрицы. Исследование синтезированных наночастиц показало, что в зависимости от условий они могут иметь разную молекулярную массу из-за разной плотности нанокластеров (таблица 1).

| Mr TiO ₂ | диаметр | Mr TiO ₂ | диаметр |
|---------------------|---------------|---------------------|-------------|
| 6174 | 2.2±0.2 | 6300 | 1.8±0.2 |
| 7250 | 2.4 ± 0.2 | 6961 | 2.0 ± 0.2 |
| 8297 | 2.6 ± 0.2 | 8777 | 2.1±0.2 |
| 9972 | 2.8±0.2 | 10386 | 2.2±0.2 |

Таблица 1 – Молекулярная масса (Mr) и диаметр наночастиц (нм) TiO₂, полученных экспериментальным методом [111]

Изменение плотности наночастиц связано со структурой, которая влияет на их адсорбционные свойства. Теоретические исследования морфологии наночастиц и неровности поверхности могут дать полезные сведения для понимания влияния размера частиц TiO₂ на адсорбцию красителя и фотоэлектрические параметры [50]. Многочисленные работы посвящены моделированию наночастиц анатаза с последующей оптимизацией геометрии получаемых структур методами теории функционала плотности (DFT). Во многих недавних публикациях описывается взаимодействие воды, тиофена и аминокислот с наночастицами TiO₂[113–118]. Таблица 2 – Значения плотности фототока короткого замыкания Jsc (мA/см²), эффективности преобразования энергии η (%), адсорбции красителя цисбис(изотиоцианато)бис(2,2'-бипиридил-4,4'-дикарбоксилато)-рутений(II) (N3) наночастицами анатаза TiO₂ [110]

| Размер | Jsc | η | Адсорбция | Площадь |
|------------|-----------------------|------|------------|----------------|
| наночастиц | (мА/см ²) | (%) | красителя | поверхности |
| (нм) | | | (ммоль/кг) | (M^2/Γ) |
| 9,80 | 3,59 | 1,40 | 20,8 | 128,2 |
| 10,7 | 3,75 | 1,49 | 22,4 | 117,4 |
| 15,3 | 6,39 | 2,59 | 29,9 | 82,1 |
| 17,0 | _ | _ | 44,5 | 73,9 |
| 18,9 | 10,6 | 4,25 | _ | _ |
| 22,5 | 12,2 | 5,19 | 61,8 | 55,8 |

Несмотря на большое количество исследований морфологии поверхности наночастиц TiO₂, а также влияния размера частиц TiO₂ на адсорбцию красителя и

фотоэлектрические свойства, многие вопросы остались без ответа. В настоящее время наиболее эффективные DSSC используют наночастицы размером более 5 нм [88, 119]. Один из возможных вариантов моделирования наночастиц включает в себя трансляцию элементарной ячейки анатаза по трем осям a, b и с [113]. В то же время при таком подходе сложно получить сферические нанокластеры диаметром более 5 нм. Чоу и др. [110] исследовали адсорбцию красителя, фотоэлектрические параметры для наночастиц 9,8, 10,7, 15,3, 18,9, 22,5 нм, измеренные в равных условиях. Значения плотности фототока короткого замыкания, эффективности преобразования энергии и адсорбции красителя приведены в таблице 2.

1.3.3. Влияние красителя на фотоэлектрические свойства

В DSSC используются различные органические сенсибилизаторы. Это металлоорганические полипиридиновые (например, красители N719, N3, Z907, К-19, К51 на основе Ru), порфириновые комплексы (например, Zn-основанные комплексы SM315, SM371, YD2, YD2-о-С8) [88, 120–124], комбинация красителей с полипиридиновыми комплексами кобальта, органических (I^{-}/I^{3-}) электролит Т.Д. йод/трийодид окислительно-восстановительный И окислительно-восстановительная пара, содержащая электролит, демонстрирующий хорошую фотогальваническую эффективность [87,107,125-128]. Это карбазолы, включающие н-гексильные заместители в олиготиофеновом остове (МК-2, МК-14), индолин, олиго-фениленвиниленовое звено, кумариновые красители, бензооксадиазолы (WS-55) бензоселенадиазолы, циклопентадитиофеновый линкер и др. Среди безметалловых органических сенсибилизаторов производные бензотиадиазола (BTD) показали очень хорошие перспективы в современных технологиях DSSC.

На сегодняшний день несколько перспективных установок BTD, содержащих сенсибилизаторы, продемонстрировали высокую эффективность, более 16% [86– 89]. Поэтому существует много работ, посвященных синтезированному звену BTD,

содержащему красители. Большинство статей включают подробное экспериментальное исследование новых красителей, их свойств, методов изготовления DSSC на основе красителей, фотоэлектрических характеристик и спектров действия ІРСЕ. Последние данные показывают, что как структура красителя, так и метод изготовления устройства определяют характеристики устройства. Например, показывают, что эффективность устройств на основе красителя БТД WS-2 варьируется от 3.86 (низкая эффективность) до 8.90 (хорошая эффективность) в зависимости от способа изготовления устройства. При изменении блока BTD, содержащего краситель, при неизменном методе изготовления DSSC характеристики устройств также значительно изменяются, например, эффективность меняется в пределах 3,81–10,08. Как правило, в каждой статье описывается синтез, исследование свойств, методы создания устройств только для одного вновь синтезированного соединения или набора из нескольких соединений (обычно до 6 сенсибилизаторов). Тем не менее, накопленные экспериментальные данные, опубликованные в различных источниках, могут быть использованы для единого теоретического анализа, чтобы восстановить влияние как молекулярной структуры красителя, так и метода изготовления на характеристики DSSC [99–102, 106–112]. Полученные соотношения помогут спрогнозировать наиболее перспективные сенсибилизаторы и выбрать научно обоснованный способ изготовления DSSC на основе красителя [129–136].

1.3.4. Особенности взаимодействия красителей с поверхностью наночастицы TiO₂

В работе [137] описан способ связывания красителя N719 (дитетрабутиламмоний (изотиоцианато) бис (2,2'-бипиридил-4,4'цис-бис дикарбоксилато) рутений (II)) на поверхности ТіО₂. Авторы провели моделирование различных режимов связывания красителя с диоксидом титана. В результате было установлено, что связывание через две или три карбоксильные группы будет предпочтительнее одиночного взаимодействия, а связывание через

23

четыре карбоксильные группы затруднено. Полученный результат подтверждает исследование Де Ангелис и др. [138], которые выполнили моделирование ab initio и установили, что взаимодействие осуществляется тремя из четырех карбоксильных групп. Также авторами было установлено, что один из двух противоионов тетрабутиламмония (ТБА) прочно связывается с поверхностью TiO₂.

Взаимодействие красителя N3 В зависимости ОТ протонирования карбоксильных групп было исследовано Шиффманном и др. [112] путем объединения ИК-экспериментов и вычислений DFT. Показано, что способ связывания красителя на TiO₂ может существенно зависеть от исходной формы красителя (протонированная и депротонированная). Когда в системе учитывались четыре протона, было определено, что наиболее стабильный режим адсорбции происходит через три карбоксильные группы. Когда протоны не учитывались, было показано, что наиболее стабильный режим адсорбции соответствует связыванию через две карбоксильные группы, находящиеся на разных бипиридиновых лигандах. Авторы исследовали адсорбцию красителя N3 на поверхности рутила, а не на поверхности анатаза, как в предыдущих исследованиях. На основании рассчитанных энергий адсорбции, авторам не удалось выделить единую адсорбированную структуру, в связи с чем авторы предположили, что возможно сосуществование или переход друг в друга нескольких конфигураций со сходной устойчивостью.

В некоторых исследованиях предполагается, что красители на поверхности диоксида титана образуют блокирующий слой, тем самым препятствуя рекомбинации заряда и улучшая фотоэдс холостого хода (Voc). Ванг и его коллеги измерили толщину красителей на оксиде титана с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS). Авторы обнаружили положительную корреляцию между временем жизни электронов и толщиной молекулярного покрытия. Измерения XPS показывают, что разветвленные красители, образуют более толстый слой покрытия на поверхности диоксида титана, предположительно потому, что они имеют тенденцию закрепляться на поверхности диоксида титана с относительно меньшим углом наклона по отношению к плоскости наночастицы

[139, 140]. Эти молекулярные покрытия эффективно препятствуют утечки электронов и вносят решающий вклад в улучшение фотоэдс.

1.3.5. Особенности взаимодействия аминокислот, дипептидов с поверхностью наночастицы TiO₂

Взаимодействие аминокислот с поверхностью наночастицы диоксида титана изучают как экспериментальными, так И теоретическими методами. Экспериментальные методы предоставляют физические и химические данные, характеризующие адсорбцию [141–146]. Важным подходом к описанию изучения адсорбции аминокислот является использование вычислительных методов. Моделирование аминокислот на поверхности наночастиц осуществляется методом молекулярной динамики (MD) и расчетами молекулярной динамики на основе теории функционала плотности (DFT-MD) [147-150]. Методы молекулярной динамики DFT-MD как без учета позволяют моделировать комплексы растворителя, так и с явным учетом растворителя, при этом аминокислоты рассматриваются как в нейтральной форме, так и в форме цвиттер-иона. Многочисленные исследования показали, что при взаимодействии с поверхностью наночастицы преобладает цвиттерионная форма аминокислот [150–153]. Агоста и др. описали адсорбцию аминокислот Arg, Lys и Asp на поверхности анатаза, используя расчеты *ab initio* [117]. Авторы исследовали адсорбцию аминокислот как на сухой поверхности анатаза, так и на гидратированной поверхности TiO₂. Это исследование показало, что на сухой поверхности анатаза Lys и Arg ориентируются аминогруппой к поверхности с образованием водородных связей с атомами кислорода наночастицы. При этом водородные связи, образующиеся у Arg, прочнее, чем у Lys. Взаимодействие аминокислот с анатазом на гидратированной поверхности происходит через молекулы воды. Группы, участвующие во взаимодействии с поверхностью анатаза, остаются прежними, но изменяется геометрия аминокислот. В этом случае взаимодействие с гидратированной поверхностью ослабляется за счет влияния молекул воды. Также указано, что

аминокислоты Arg и Lys адсорбируются сильнее, чем Asp. Другая ситуация наблюдается для Asp при адсорбции на рутиле [154]. Исследование адсорбции аспарагиновой кислоты на поверхности рутила (110) методом DFT показало, что адсорбция Asp происходит, когда амино- и карбоксильные группы приближаются к поверхности рутила (110). В то же время вода препятствует адсорбции Asp, конкурируя с Asp за места адсорбции. Шиберт Д. и др. методом DFT исследовали 16 состояний адсорбции глицина на поверхности анатаза (101) [155]. Авторы установили, что глицин адсорбируется преимущественно в молекулярном виде, но при этом не исключается возможность адсорбции диссоциативной структуры, что подтверждают энергии адсорбции. Также установлено, что в молекулярном виде глицин использует для связывания карбоксильную группу, и аминогруппу. Карбонильный кислород И аминогруппа глицина связаны c двумя пятикоординированными атомами титана Ti5c, группа OH образует водородную связь с двукоординированным атомом кислорода.

Взаимодействие 11 аминокислот с поверхностью анатаза (101) с помощью квантово-механических расчетов была исследована Панталеоне и др. [118]. Для определения адсорбционной формы авторы проводили моделирование комплексов аминокислотами канонической, депротонированной анатаза С В ИХ И Было цвиттерионной формах. установлено, ЧТО наиболее устойчивая адсорбционная форма глицина – депротонированная, менее устойчивая фома – цвиттерионная, а наименее устойчивая каноническая. Для остальных аминокислот наиболее эффективными состояниями для взаимодействия с поверхностью были определены диссоциированная и цвиттерионная формы. При этом основными взаимодействиями между аминокислотой и диоксидом титана являются дативные связи между атомами О и N и поверхностными атомами Тi, водородные связи между аминокислотами и поверхностью и дисперсионное взаимодействие. Теоретическое исследование взаимодействия аргинина с поверхностью анатаза методом DFT показало, что аргинин связывается с поверхностью через электростатическое взаимодействие и водородные связи, возникающие между аминокислотой и атомами кислорода TiO₂ [156].

Последние исследования показали, что характер адсорбции пептидов на поверхности TiO₂ аналогичен адсорбции аминокислот [157]. В связи с этим, Панталеоне и др методом DFT исследовали образование пептидной связи на поверхности трехслойной плиты (slab) анатаза толщиной 10Å. Авторы использовали депротонированную форму глицина как предреагентного аддукта при моделировании системы [158]. Было установлено, что пептидная связь образуется за счет взаимодействия аминогруппы одного глицина и карбоксильной группы второго глицина.

Адсорбция пептидов Ala-Glu и Ala-Lys на поверхности рутила была исследована MD методами и ab initio Карраветта и др. [159]. Авторы определили, что наиболее эффективный режим связывания пептидов с поверхностью рутила осуществляется через взаимодействие карбоксильного кислорода с двумя соседними Ti. Адсорбцию другой пептидной последовательности изучали Чжан и др. [160] методом MD. Авторы установили, что Arg – Gly – Asp аргинилглициласпарагиновой кислоты (RGD) прочно связывается с поверхностями анатаза и рутила посредством основного взаимодействия Ti и O Asp RGD. Аналогичные результаты наблюдали Муир и др. [161], при исследовании адсорбции RGD на идеальной поверхности рутила.

При адсорбции соединений на поверхности большую роль играет морфология поверхности. Многочисленные исследования показали, что форма, размер, дефекты оказывают большое влияние на адсорбцию [110, 114, 163–168]. Исследование адсорбции RGD на идеальных рутиловых и анатазных поверхностях, а также поверхностях со ступенчатыми краевыми дефектами показало, что между RGD и поверхностью возникает слабое взаимодействие при попадании на ступенчатый дефект. При этом было установлено, что взаимодействие усиливается, при попадании RGD в канавки между краями ступеньки [163]. Позднее Чжан и др. [164] исследовали адсорбцию Arg как на идеальной, так и на неидеальной поверхности рутила (поверхность с дефицитом плоского и мостикового кислорода). Авторы определили, что адсорбция аргинина на идеальной поверхности более стабильна, чем на поверхности с дефектами. При этом,

наночастицы, полученные экспериментальным путем – неидеальны [169–171]. Примером идеальной шероховатой поверхности является сферическая поверхность [172]. В настоящей работе с целью установления особенностей взаимодействия аминокислот и дипептидов с TiO₂, проведено моделирование геометрии комплексов на поверхности наночастиц анатаза сферической формы.

1.4. Методы моделирования структуры и физико-химических свойств соединений

1.4.1. Алгоритм AlteQ

Моделирование структуры комплексов и физико-химических свойств проводилось при использовании подхода AlteQ и молекулярно-механического силового поля MM3 [174–179] (алгоритмы MOPS, INFANT, GLOBA).

Метол AlteO осуществляет расчет дескриптора, описывающего экспериментальную электронную плотность, установленную с помощью дифракции низкотемпературной рентгеновской высокого разрешения. Применимость метода была показана при расчете характеристик органических и неорганических больших и малых молекулярных структур, в том числе комплексов рецептор – лиганд, реагент – субстрат, а также наночастиц [180–188].

В подходе AlteQ расчет дескриптора, описывающего экспериментальную молекулярную электронную плотность соединения в точке m молекулярного пространства с координатами x_m , y_m , z_m , представлена как суперпозиция функций, каждая из которых описывает вклад атомов молекулы в значение дескриптора молекулярной системы, т. е.

$$\rho(x_m, y_m, z_m) = \sum_{A=1}^{N} \rho_A \,, \tag{1}$$

где *m* - точка молекулярного пространства с координатами x_m , y_m , z_m где *N* - число атомов в молекуле, ρ_A - вклад атома A в молекулярное значение дескриптора.

Основываясь на трехмерных картах электронной плотности, полученных с помощью низкотемпературного прецизионного рентгеноструктурного анализа,

называемого также PCA высокого разрешения, для ряда органических и неорганических соединений, содержащих атомы элементов первого, второго, третьего и пятого периодов, авторы показали, что вклад дескриптора, рассчитанного методом AlteQ для каждого элемента Периодической системы может быть представлен в следующем виде:

$$\rho_{A} = \sum_{i=1}^{n_{A}} a_{Ai(s,p)} \exp(-b_{Ai(s,p)} R_{A}) + \sum_{i=3}^{n_{A}-1} a_{Ai(d)} \exp(-b_{Ai(d)} R_{A}) + \sum_{i=4}^{n_{A}-2} a_{Ai(f)} \exp(-b_{Ai(f)} R_{A}) , \qquad (2)$$

где пары коэффициентов $a_{Ai(s,p)}$ and $b_{Ai(d)}$, $a_{Ai(d)}$ and $b_{Ai(f)}$ and $b_{Ai(f)}$ являются постоянными параметрами для каждого элемента Периодической системы, оценивающие вклады s-, p-, d-, f-орбиталей, соответственно, n_A - номер периода атома A, R_A - расстояние между центром атома A и точки *m*, *i* – главное квантовое число s-, p-, d- и f- орбиталей элемента A, соответственно. Коэффициенты установлены эмпирически для атомов, присутствующих в данных рентгеновской дифракции высокого разрешения.

Коэффициенты a и b любой пары (например, $a_{Ai(s,p)}$ and $b_{Ai(s,p)}$, $a_{Ai(d)}$ and $b_{Ai(d)}$, $a_{Ai(f)}$ and $b_{Ai(f)}$) связаны друг с другом следующим образом:

$$\frac{8\pi a_{Ai}}{b_{Ai}^3} = m_{Ai},\tag{3}$$

где *m*_{Ai} – число электронов, составляющих соответствующий *i*-й квантовый уровень атома А.

Следовательно, сумма m_{Ai} дает общее число (N_A) электронов атома A, равное порядковому номеру элемента в Периодической системе.

Значение дескриптора в центре атома А ($\rho_{R=0}$) равно сумме предэкспоненциальных коэффициентов:

$$\rho_{R=0} = \sum_{i} a_{Ai} \tag{4}$$

Также было установлено, что b_{Ai} -коэффициент внешних оболочек линейно связан с первым потенциалом ионизации атома А ($I_{(A)I}$) следующим образом (рисунок 3):

$$I_{(A)1} = c_{11} + c_{12}b_{A(outershell)},$$
(5)

где c_{11} and c_{12} – параметры модели (коэффициент корреляции R = 0,96, стандартная ошибка St. Err. = 1,6).



Рисунок 3 – Связь между AlteQ b_{A (outer shell)}-коэффициентами (внешней оболочки) и первым потенциалом ионизации

Такая же ситуация наблюдается для $b_{A^{+1}(outershell)}$ и $b_{A^{+2}(outershell)}$ -коэффициентов, вычисленных для внешней оболочки A⁺-катиона и A²⁺-катиона соответственно. Коэффициенты линейно связаны со вторым и третьим потенциалами ионизации атома A, $I_{(A)2}$ и ($I_{(A)3}$), следующим образом:

$$I_{(A)2} = c_{21} + c_{22}b_{A^{+1}(outershell)}$$
(6)

$$I_{(A)3} = c_{31} + c_{32}b_{A^{+2}(outershell)},$$
(7)

где *c*₂₁ и *c*₂₂, *c*₃₁ и*c*₃₂ – параметры моделей.

Статистические характеристики при описании $I_{(A)2}$: R = 0,97, St. Err. = 3,3; при описании $I_{(A)3}$: R = 0,99, St. Err. = 6,0.

На основании этого авторы предположили, что коэффициенты *b*_{Ai} связаны с кулоновской энергией взаимодействий внешних оболочек и ядра атома А.

Кроме того, рассмотрение коэффициентов *a*_{Ai(s, p)} для 1s и 1p, 2s и 2p, 3s и 3pорбиталей, полученных из экспериментальных данных рентгеноструктурного анализа ряда органических и неорганических молекул, а также предсказанных с использованием (5) показали, что они связаны с порядковым номером элемента А в Периодической системе следующим образом:

$$\ln a_{Ai(s,p)} = c_{1i(s,p)} + c_{2i(s,p)} \ln N_A,$$
(8)

где $c_{1i(s,p)}$ и $c_{2i(s,p)}$ являются параметрами модели, зависящими от главного квантового числа i = 1-3.

Например, для 1s и 1p-орбитали статистические характеристики зависимости R = 0,99993, St. Err. = 0,021.

Для внешних d- и f-орбиталей было найдено линейное соотношение (9) - коэффициента (предсказанное с использованием уравнений (3) и (5)) с порядковым номером в Периодической системе:

$$a_{Ai(d,f)} = c_{1i(d,f)} + c_{2i(d,f)} N_A,$$
(9)

где $c_{1i(d,f)}$ и $c_{2i(d,f)}$ являются параметрами модели для оценки -коэффициентов d- и f-элементов, соответственно.

Приведенные правила использованы для прогнозирования коэффициентов *a*_{*Ai*} и *b*_{*Ai*} всех элементов Периодической системы вплоть до нобелия.

Показано, что произведение порядкового номера атома А в Периодической $b_{A^{l+}}$ -коэффициентов, установленных использованием системе И с низкотемпературного прецизионного рентгеноструктурного анализа И предсказанных с использованием уравнений (3), (8), (9) для A¹⁺-катионов, хорошо коррелирует с энергиями ионизации, соответствующих атомных ионов A¹⁺. Например, на рисунке 4 показана зависимость энергий ионизации (IE₁₅) атома фосфора и А^{l+}-катионов.



Рисунок 4 – Взаимосвязь произведения порядкового номера атом A в Периодической системе и $b_{a_i^{l+}}$ коэффициентов AlteQ функций A^{l+}-катионов с

энергиями молярной ионизации для отрыва электрона с 3p³-орбитали

Показано, что коэффициенты *b*_{Ai} AlteQ функций связаны с электроотрицательностями атомов, определенными Полингом и Малликеном.

Для описания плотности атомной «материи» широко используются функции Слейтера и Гаусса, волновые функции, связанные с атомной электронной плотностью. Известно, что распределение 1s-электрона водородоподобных атомов может быть описано Слейтеровой функцией:

$$\psi_{1s} = \sqrt{\frac{\zeta^3}{\pi}} \exp(-\zeta R)$$
⁽¹⁰⁾

где Z – параметр, называемый орбитальным показателем Слейтера.

Функции Слейтера часто аппроксимируются гауссианами. В подходе Гранта и Пикапа, для оценки атомных и молекулярных объемов и площадей, доступных для растворителей, плотность молекулярной «материи» представляется как совокупность гауссовых атомных вкладов, каждый из которых описывает плотность атомной «материи»:

$$\phi_A = \alpha_A \exp\left(-\beta_A R_A^2\right),\tag{11}$$

где α_A и β_A – параметры гауссовой функции.

Подходы, называемые AlteQ с использованием функций типа Слейтера и с использованием функций типа Гаусса, с одной стороны, представляют собой распределение дескриптора в молекулах, с другой стороны - они используют постоянные атомные вклады. основанные на результатах исследований низкотемпературным прецизионным рентгеноструктурным анализом. За счет использования Гауссовых функций серьезно уменьшается время вычислений. AlteQ и AlteQ-G применены для оценки различных молекулярных дескрипторов, связанных с различными физико-химическими свойствами соединений таких, как энтальпия, энтропия, свободная энергия Гиббса, значения рКа, плотности жидкостей. AlteQ атомные вклады слэйтерова типа (ρ_A) были аппроксимированы гауссианами (g_A) следующим образом:

$$\rho_A \approx g_A = \sum_{i=1}^k a'_{Ai} \cdot \exp(-b'_{Ai} \cdot R_A^2)$$
(12)

где $a'_{Ai} > 0$ and $b'_{Ai} > 0$ являются атомными параметрами, постоянными для каждого элемента Периодической системы; k – число гауссовских функций, используемых для аппроксимации AlteQ функций Слэйтерова типа (10). Для высокого качества аппроксимации используются следующие количества гауссовых функций: k = 4 для элементов первого периода, k = 6 для элементов второго периода, k = 7 для элементов третьего периода, k = 8 для элементов четвертого периода, k = 9 для элементов пятого и шестого периодов, k = 10 для элементов седьмого периода.

Тогда дескриптор, описывающий молекулярную электронную плотность, оценивается по уравнению (13):

$$\rho = \sum_{A=1}^{N} g_A(R_A) = \sum_{A=1}^{N} \sum_{i=1}^{k} a'_{Ai} \cdot \exp(-b'_{Ai} \cdot R_A^2)$$
(13)

Различные методы оптимизации, такие как квазиньютоновские методы, а также их комбинация с методами Хука-Дживса, симплексными методами, методом Розенброка, позволили найти параметры гауссовых функций, описывающих атомные вклады в диапазоне электронной плотности $\rho_A(R_{A=0}) \ge \rho_A \ge 10^{-7} \text{ e/Å}^3 \text{ c}$ достаточной точностью. Предел 10^{-7} e/Å^3 был взят, потому что такая электронная

плотность достигается на расстояниях R_A, превышающих ван-дер-ваальсов радиус атома A в два раза и более, и, следовательно, такое значение электронной плотности почти никогда не наблюдается в реальных кристаллах в межмолекулярном пространстве.

Получены параметры гауссовских функций, описывающих атомные вклады AlteQ с высоким качеством. Во всех случаях при аппроксимации был достигнут коэффициент корреляции между величинами $\ln \rho_A$ и $\ln g_A$ больше 0,9999 для каждого элемента Периодической системы. В качестве критерия для оценки качества использовалось минимальное среднеквадратичное отклонение логарифмов $\ln \rho_A$ и $\ln g_A$; во всех случаях стандартная ошибка оценки не превышает 0,0045.

Поскольку функции g_A характеризует распределение электронной плотности неперекрывающегося атома, интеграл от g_A -функций превышает число, соответствующее числу электронов, равное атомному номеру L_A элемента атома A в Периодической таблице, то есть:

$$\int g_{A} dv = \int_{\phi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{0}^{\infty} g_{A} \sin \theta r^{2} dr d\theta d\phi = 4\pi \int_{0}^{\infty} g_{A} r^{2} dr = \sum_{i=1}^{k} a'_{Ai} \cdot \left(\frac{\pi}{b'_{Ai}}\right)^{3/2} = L_{A}$$
(14)

где *dv* – элемент объема.

Сумма предэкспоненциальных коэффициентов равна сумме предэкспоненциальных AlteQ коэффициентов.

$$\rho_{R_A=0} = \sum_{i=1}^{n_A} a_{Ai(s,p)} + \sum_{i=3}^{n_A-1} a_{Ai(d)} + \sum_{i=4}^{n_A-2} a_{Ai(f)} = \sum_{i=1}^{k} a'_{Ai}$$
(15)

Рассмотрение всех элементов Периодической системы показало, что разница между вычисленным (Comp.) и наблюдаемым (Obs.) числом характеристик атома А не превышает 10⁻⁷ е, т. е.

 L_A (Comp.) – L_A (Obs.) $\le 10^{-7}$ e

Таким образом, полученные a_{Ai} и b_{Ai} – коэффициенты AlteQ функций с использованием данных низкотемпературного прецизионного рентгеноструктурного анализа ряда органических и неорганических соединений, а

также коэффициенты, предсказанные с использованием уравнения (3), (8), (9) хорошо связаны с различными свойствами атомов, такими как потенциалы ионизации, энергии ионизации, электроотрицательности.

1.4.2. Оценка комплементарности структур методом AlteQ

Идея комплементарности не нова. Нильс Бор сформулировал принцип дополнительности в 1927 г. для квантовых объектов. В биологии и химии принцип дополнительности основан на супрамолекулярных взаимодействиях, которые, в свою очередь, основаны на геометрическом, топологическом, зарядовом соответствии молекул или их фрагментов. Исследованию дополнительности взаимодействующих структур посвящено большое количество работ. Некоторые из методов основаны на квантовой теории атомов в молекулах (AIM) Бейдера, в то время как другие предлагают метод, основанный на расширении сферической гармоники (SH) [189–199].

Оценка комплементарности методом AlteQ основана на следующем подходе. Методом AlteQ для ряда комплексов определена зависимость, описываемая уравнением (16):

$$CF = a - b \cdot sumR_1R_2,\tag{16}$$

где а и b – параметры уравнения, $sum R_1 R_2$ – сумма расстояний: R_1 – расстояние между точкой *m* и атомом, который вносит наибольший вклад в значение дескриптора первой структуры, и R_2 – расстояние между точкой *m* и атомом, который вносит наибольший вклад в значение дескриптора второй структуры.

Параметр *CF* (уравнение 16) называется фактором комплементарности. Он наиболее эффективно описывает взаимосвязь вкладов в m-ю точку молекулярного пространства дескрипторов. Фактор комплементарности выражается через сумму двух вкладов, вносимых нековалентносвязанными структурами (уравнение 17),

$$CF = \ln\left(\rho_1 \cdot \frac{\rho_{1C}}{N_1^2}\right) + \ln\left(\rho_2 \cdot \frac{\rho_{2C}}{N_2^2}\right) , \qquad (17)$$

где ρ_{1C} – значения дескриптора в центре атома первой структуры с наибольшим вкладом, ρ_{1C} – значение дескриптора в центре атома второй структуры с наибольшим вкладом, N_1 и N_2 – количество внешних электронов атома первой структуры комплекса и атома второй структуры, ρ_1 и ρ_2 – значение дескриптора первой и второй молекулы комплекса.

Параметр *sumR1R2* представляет собой сумму расстояний между m-й точкой и атомом первой молекулы, дающим наибольший вклад в ρ_1 в этой точке (R1), и расстоянием между m-й точкой и атомом второй структуры комплекса, дающим наибольший вклад в ρ_2 в этой точке (R2) (уравнение 18):

$$sumR1R2 = R1 + R2 \tag{18}$$

При условии высоких коэффициентов корреляции CR2 зависимости *CF=f(sumR1R2)* уравнение (17) может быть записано в экспоненциальной форме:

$$\left\{\left(\frac{\rho_1 \cdot \rho_{1C}}{N_1^2}\right)\right\}\left\{\left(\frac{\rho_2 \cdot \rho_{2C}}{N_2^2}\right)\right\} = exp(a)exp(-bR_1)exp(-bR_2)$$
(19)

и затем преобразовано к следующему виду:

$$\left\{\left(\frac{\rho_1 \cdot \rho_{1C}}{N_1^2}\right) exp(bR_1)\right\}\left\{\left(\frac{\rho_2 \cdot \rho_{2C}}{N_2^2}\right) exp(bR_2)\right\} = exp(a).$$

$$(20)$$

Обозначив за σ_1 и σ_2 вклады двух взаимодействующих частиц 1 и 2

$$\sigma_1 = \left\{ \left(\frac{\rho_1 \cdot \rho_{1C}}{N_1^2} \right) exp(bR_1) \right\} \bowtie \sigma_2 \left\{ \left(\frac{\rho_2 \cdot \rho_{2C}}{N_1^2} \right) exp(bR_2) \right\},\tag{21}$$

в коротком виде получается формула, отражающая комплементарность взаимодействующих частиц 1 и 2:

$$\sigma_1 \sigma_2 = const.$$

Очевидно, что при нековалентном связывании, необходимо отсутствие перекрываний внутренних орбиталей взаимодействующих частиц. Для того, чтобы усилить влияние перекрывания внутренних орбиталей частиц 1 и 2 ($\rho_{1(inner)}$ и $\rho_{2(inner)}$ – значения дескриптора внутренних орбиталей первой и второй молекулы комплекса в точке m) на фактор комплементарности, и понизить коэффициент корреляции при значительном перекрывании внутренних орбиталей, был также введен модифицированный фактор комплементарности:
$$CF_4 = \ln\left(\rho_1 \cdot \frac{\rho_{1C}}{N_1^2}\right) + \ln\left(\rho_2 \cdot \frac{\rho_{2C}}{N_2^2}\right) + \rho_{1(inner)} + \rho_{2(inner)}.$$
 (22)

Кроме того, важным является максимальное значение фактора комплементарности для всех точек зон перекрывания 1 и 2 структуры – MAX(CF). Было показано, что для химически корректных структур, в которых перекрывание внутренних орбиталей отсутствует (не нарушается принцип Паули) max(CF)<-1.19 [180, 187, 188, 200].

1.4.3. Достоверность расчетов методом AlteQ

Дескриптор, рассчитанный методом AlteQ, описывает экспериментальную электронную плотность, установленную с помощью низкотемпературной рентгеновской дифракции высокого разрешения. Установлено, что значения функции AlteQ коррелируют с электронной плотностью молекул с достаточным AlteO был качеством. Подход использован для расчета дескриптора, описывающего электронную плотность молекул, после этого расчетные значения сравнивались с экспериментально наблюдаемой электронной дескриптора плотностью, определяемой с помощью низкотемпературного прецизионного рентгеноструктурного анализа для органических и неорганических молекул.

Авторы метода AlteQ выполнили сравнение экспериментальных значений электронной плотности определенными с данными, с использованием традиционных квантово-химических расчетов (Hartree-Fock, 6-311G (d, p) для атомов хлора и 3-21G - для атомов циркония), и с результатами вычислений методом AlteQ для монокристалла ZrCl₂. Также было выполнено сравнение для 4,6-диметил-2-тиоксо-1,2,3,4-тетрагидропиримидин-5этилового эфира карбоновой кислоты (DFT-B3LYP/6-311G (d, p)). Авторы установили, что полученный методом AlteQ, описывает дескриптор, экспериментальную электронную плотность в области молекулярного пространства, в котором должны быть локализованы электронные неподеленные пары атомов азота со стандартной погрешностью, не превышающей 0,030 e/Å³, методы квантовой химии для тех же соединений дают сопоставимую стандартную ошибку в районе 0,029 е/Å³. Анализ молекулярного пространства вдоль ковалентных химических связей показывает, что AlteQ предсказывает значения дескриптора с неплохой точностью – *St.err.* = 0,38 е/ Λ^3 , методы квантовой химии – *St.err.* = 0,33 е/ Λ^3 [181].

[223] В AlteQ работе авторы применили метод для изучения межмолекулярных взаимодействий в кристаллах производных тетразина с аминами и влияния строения азола на молекулярную упаковку в кристалле. Методом AlteQ был выполнен расчет дескрипторов с использованием экспериментально найденных координат атомов. Наличие (отсутствие) межмолекулярных взаимодействий устанавливали по наличию (отсутствию) критических точек связи (ККТ) типа (3, -1) на линии взаимодействия атомов. Распределение критических точек электронной плотности внутри кристаллических ячеек анализировалось для выявления И количественного описания межмолекулярных взаимодействий, лежащих в основе формирования латеральных и стэкинговых мотивов в комплексе.

В работе [185] авторы показали применимость метода AlteQ для быстрого и надежного предсказания порядков связей в органических системах. Авторы рассматривали ряд замкнутых молекул, относящихся к следующим классам органических соединений: линейные, разветвленные и циклические алканы, алкены, алкины; кумулятивные и сопряженные диены; галогенированные насыщенные и ненасыщенные углеводороды; первичные, вторичные и третичные спирты, содержащие одну, две или три ОН-группы; насыщенные и ненасыщенные альдегиды, кетоны, кетены, простые эфиры; насыщенные и ненасыщенные одноатомные и двухатомные карбоновые кислоты; амиды, имиды, ангидриды, галогенангидриды, сложные эфиры; ацетали; аминокислоты; енолы и енамины; первичные, вторичные и третичные амины; сульфиды, дисульфиды, сульфоны, сульфокислоты, меркаптаны, тиокарбонильные соединения; малые гетероциклы, содержащие ОДИН гетероатом; пероксиды; нитраты, нитриты; цианаты, изоцианаты, тиоцианаты; гидразины, оксимы; аминоспирты; использовались моноциклические и конденсированные ароматические соединения. Всего было

38

рассмотрено 250 молекул. Геометрия каждого из них была оптимизирована на уровне теории DFT B3LYP/6-311G(d,p) с помощью GAMESS. Для всех связей в оптимизированных структурах порядки n CM-связей были рассчитаны с использованием многоэлектронных волновых функций DFT B3LYP/6-311G(d,p) и обеспечения AIMPAC. В результате были программного предложены регрессионные модели, предсказывающие индексы порядка связей, предложенные Чиословски – Миксоном. Модели характеризуются высокими коэффициентами корреляции, лежащими в диапазоне от 0,844 до 0,988 в зависимости от типа ковалентной связи, тем самым обеспечивая количественную оценку связи, которая в разумных пределах согласуется с данными, полученными с помощью орбитальной теории.

Метод AlteQ был успешно применен при расчете характеристик органических и неорганических больших и малых молекулярных структур, в том числе комплексов рецептор – лиганд, реагент – субстрат, а также наночастиц [180–188].

1.4.4. Моделирование комплексов (методы Globa, Infant, MOPS)

Пространственная молекулярная форма оказывает существенное влияние на свойства соединений, реакционную способность, биологическую активность. Поэтому особую роль играет методология моделирования геометрических характеристик молекул. Для моделирования комплексов «реагент – субстрат», комплексов красителей, аминокислот, дипептидов с наночастицами, а также для поиска конформеров осмиевых кластеров были использованы методы Globa, Infant, MOPS. Применимость использованных методов для исследования органических, неорганических и комбинированных систем была показана для изучения комплексообразования органических молекул в ходе химических реакций, для моделирования сродства белков, для моделирования кристаллических структур и энергии взаимодействия газовых гидратов [201–213].

Важной задачей моделирования геометрических характеристик является поиск глобального минимума потенциальной энергии структуры [214, 215].

39

Суть используемых в настоящей работе алгоритмов Globa, Infant и MOPS [216] заключается в следующем:

- 1. Задается примерная геометрия молекулы.
- 2. Производится минимизация энергии по координатам атомов. Используется квази-ньютоновский алгоритм, описанный в [217, 218], позволяющий эффективно производить оптимизацию в сложных (в том числе, полипептидных) системах. При такой оптимизации система попадает, как правило, в ближайший локальный минимум потенциальной энергии (минимум нулевого приближения М₀).
- 3. Для молекулы рассчитывается гессиан потенциальной энергии. Решается прямая спектральная задача:

 $GFL = L\Lambda$

где F – матрица силовых постоянных (Гессиан), G - матрица обратных масс, называемая матрицей кинематических коэффициентов, Λ и L – собственные значения и собственные векторы матрицы A = GF. Каждый L-вектор показывает направление движения атомов при вибрации/вращении/поступательном движении.

- 4. Далее осуществляется перемещение атомов молекулы вдоль каждой из колебательных мод, как в положительном, так и в отрицательном направлении до достижения ближайшего максимума.
- После преодоления максимума вновь производится минимизация потенциальной энергии молекулы по координатам атомов. При этом молекула попадает в иной минимум потенциальной энергии.

Такая процедура, как и указано выше, производится вдоль каждой моды нормальных колебаний в обоих направлениях. Если находится минимум с меньшей энергией, нежели полученный ранее (операция 2), то он запоминается и считается исходной точкой для последующего поиска минимума энергии (минимумом первого приближения М₁). Для вновь найденного минимума снова производятся операции 3–5.

Если же все вновь обнаруженные минимумы потенциальной энергии выше по значению, чем найденный на предыдущем шаге (n–1) минимум M_{n-1}, то последний, а также соответствующая молекулярная геометрия, и считаются окончательными результатами поиска.

Подобный поиск геометрии, отвечающей минимуму потенциальной энергии принципиально может быть осуществлен в рамках любого приближения: *ab initio*, полуэмпирические квантовохимические методы (PM3, AM1, MNDO и т.д.), методы молекулярной механики (MM2, MM3, OPLS, AMBER, CHARMM и т.д.). Первые, вследствие больших затрат времени расчетов, обычно могут быть применены для прецизионного рассмотрения относительно небольших молекул. Последние обычно используются для расчета больших, конформационно-подвижных молекул (в том числе, макромолекул). В промежуточных случаях могут быть использованы полуэмпирические квантовохимические методы. Важным фактором определения геометрии молекул является оценка свободных энергий молекул методом AlteQ. Уравнения (23) и (24) использованы для прогнозирования термодинамических характеристик соединений - энтальпии и энтропии, а также свободной энергии Гиббса, которые очень важны для оценки термодинамической стабильности соединений. Линейное уравнение, связывающее энтальпию соединений с числом электронов, доступных для межмолекулярных взаимодействий каждого атомного типа, включенного в молекулу:

$$\Delta H = c_{0(\Delta H)} + \sum_{E} c_{E(\Delta H)} \sum_{A \in E}^{N_{E}} N_{el}^{Sur}$$
⁽²³⁾

где ^{*c*_{0(ΔH)}} и ^{*c*_{E(ΔH)}} являются параметрами уравнения, зависят от атомного элемента Е Периодической системы, N_E – общее число атомов атомного типа Е в молекуле.

Расчет молекулярной энтропии рассчитывается следующим образом:

$$S = c_{0(\Delta S)} + c_{1(\Delta S)} N_{el}^{Sur}$$
(24)

где ^{*c*_{0(ΔS)} и ^{*c*_{1(ΔS)}} являются параметрами уравнения, ^{*N*^{Sur}_{el}} количество электронов, доступных для межмолекулярных взаимодействий молекулы.}

Рассмотрение большой группы конформационно-подвижных молекул, для которых хорошо известны наиболее выгодные конформации показало, что геометрия, отвечающая глобальному минимуму потенциальной энергии, определяется без принципиальных ошибок даже в случаях весьма неудачно заданной исходной конформации, далекой от глобального минимума.

Особенности методов Globa и Infant заключается в том, что решение $GFL = L\Lambda$ уравнения осуществляется только для торсионных углов, конформационные изменения осуществляются вдоль колебательных мод, соответствующих изменению торсионных углов. Отличие заключается в том, что Infant позволяет фиксировать фрагменты структуры, которые не должны меняться в ходе оптимизации, например, фрагмент, определенный с помощью PCA. В MOPS решение векового уравнения осуществляется в декартовых координатах, что позволяет изменять положение частиц ковалентно не связанных друг с другом, т.е. позволяет моделировать структуры комплексов. При этом каждая молекула может менять свое положение и ориентацию друг относительно друга.

1.4.5. Достоверность расчетов методом MOPS

Качество моделирования структур веществ с помощью алгоритмов Globa, MOPS было показано в работе [21] при сопоставлении расчетных И экспериментальных ИК спектров для ряда соединений пиридинового И пиразинового ряда. ИК спектры были определены на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet 380. Расчет ИК-спектров для структуры, полученной с помощью алгоритма Globa, проведен на уровне теории B3LYP 6-311G (d, p). Сравнение экспериментального ИК-спектра 2-амино-6-метилпиридина с теоретически рассчитанным показывает высокую сходимость экспериментальных И теоретических данных.

Зависимость описывается уравнением: v_{exp}=1,031v_{pacч} – 225. Коэффициент корреляции равен 0,996. Коэффициент при первом члене близок к 1, что свидетельствует о хорошей воспроизводимости экспериментальных частот с

батохромным сдвигом экспериментального спектра по отношению к теоретическому на 225 см⁻¹.

Качество моделирования геометрии комплексов в рамках алгоритма MOPS определялось при сопоставлении экспериментальных и расчетных спектров для комплекса 2-гидрокси-3-аллилоксиксихиноксалина с изопропиловым спиртом и бромистоводородной кислотой.

При сравнении экспериментального ИК-спектра с ИК-спектром тримолекулярного комплекса уравнение регрессии имеет вид

 $v_{3\kappa c \pi} = 1,0095 v_{pac 4} + 70,3.$

Коэффициент корреляции R = 0,99993, стандартное отклонение 4,5 см⁻¹. Из полученных данных видно, что расчетный спектр немного сдвинут в длинноволновую область на 70 см⁻¹, по сравнению с экспериментальным спектром, что значительно ниже оценки спектров для выделенного 2-гидрокси-3-аллилоксихиноксалина.

Также авторы выполнили моделирование изолированного 2-хлор-3-(2хинолилтио)пиразина, а также бимолекулярного комплекса. Установлено хорошее соответствие экспериментальных ИК спектров расчетным спектрам.

Уравнение регрессии зависимости $v_{3\kappa cn}$ и v_{pacy} : $v_{3\kappa cn} = 1,0013v_{pacy} - 74,7$. Коэффициент корреляции R = 0,9999, стандартное отклонение 6,7 см⁻¹.

Таким образом, ИК-спектры кристаллических и жидких веществ хорошо воспроизводятся алгоритмом Globa; то же самое верно для межмолекулярных взаимодействий, формирующихся в кристалле и в жидкой фазе с использованием алгоритма MOPS. Поэтому предложенные алгоритмы могут быть успешно использованы для моделирования строения молекул и комплексов.

1.4.6. Модель MERA

Модель MERA использована для корректной оценки параметров взаимодействий в комплексах. MERA (модель эффективных радиусов атомов) - это

непараметрическая модель [219]. В модели MERA реализован следующий принцип:

- каждый атом может заполнить только пространство, разрешенное другими атомами (атомы выглядят как расширяющиеся воздушные шары).

– расширению каждой атомной сферы ограничено соседними расширяющимися сферами,

– расширение прекращается, когда внутреннее и внешнее давления сравняются.

Радиусы атомов, вычисленные с помощью MERA, используются для расчета полной энергии комплексов.

Полная энергия взаимодействия (E_{ij}) представлена как сумма атомно-атомных потенциалов с учетом электростатического и ван-дер-ваальсового взаимодействия, и вероятности (p_{ij}) контакта.

$$E_{MERA} = \sum_{j=1}^{N-1} \sum_{j>1}^{N} E_{ij} , \qquad (25)$$

$$E_{ij} = p_{ij} \left[-2U_{ij} \left(\frac{R_{ij}^{e}}{R_{ij}} \right)^{6} + U_{ij} \left(\frac{R_{ij}^{e}}{R_{ij}} \right)^{12} + \frac{q_{i}q_{j}}{4\pi\varepsilon_{0}R_{ij}} \right],$$
(26)

$$p_{ij} = \frac{n_{ij}S_i \exp(-E_{ij}/kT)}{1 + \sum_{l=1}^{N} \exp(-E_{il}/kT)}$$
(27)

где U_{ij} – глубина потенциала; R^{e}_{ij} – равновесное расстояние; q_i и q_j – заряды атомов i и j; \mathcal{E}_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума; n_{ij} – координационное число iго атома по отношению к j-му атому; S_i – доступная для растворителя область i-го атома.

1.4.7. Достоверность метода MERA

Применимость метода MERA для расчета дескрипторов была показана при сопоставлении экспериментальных значений и рассчитанных характеристик. Модель MERA использовалась для оценки энтальпии испарения 80 органических соединений различных классов, таких как углеводороды (неароматические,

ароматические, парафины), спирты, карбонильные соединения, карбоновые кислоты, амины, простые эфиры, галогензамещенные углеводороды и др. включая C, H, N, O, F, Cl, Br и I. Энергия взаимодействия МЕRA для димеров и тримеров соединений коррелирует с экспериментальной энтальпией испарения с коэффициентом корреляции 0,890 (стандартное отклонение S=0,67 ккал/моль; критерий Фишера F=190).

Подход MERA был использован для расчета плотности 137 органических жидкостей. Расчетная плотность соединений коррелирует с экспериментальной плотностью с коэффициентом корреляции R = 0,9963 (стандартная ошибка S = 0,047; F – критерий Фишера F = 14300) [219].

МЕRA качественно определяет различные физико-химические характеристики соединений [69, 165, 172, 202, 204, 205, 210–213, 219–221]. Это свидетельствует о хороших прогностических возможностях модели MERA и надежности рассчитанных дескрипторов.

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И РАСЧЕТА 2.1. Моделирование комплексов 1,2,4,5-тетразинов с аминами и солями металлов

Моделирование комплексов производных 1,2,4,5-тетразина с аминами и солями металлов было проведено методом MOPS в силовом поле MERA. Расчет выполнялся с континуальным учетом влияния растворителя – ацетонитрила.

Для выполнения расчета были подготовлены исходные файлы с указанием координат атомов исследуемых соединений и растворителя. Для учета влияния растворителя указывалась концентрация 0,5 ммоль/л. Подготовленные файлы использовались для поиска конфигурации комплексов, обладающих минимальной полной энергией.

2.2. Расчет колебательных характеристик комплексов производных 1,2,4,5тетразинов с аминами и солями металлов

Для комплексов, а также для изолированных соединений и для растворителей, проведен расчет колебательных характеристик. Расчет выполнялся с помощью программного пакета GAMESS.

Расчет спектров для структур комплексов «реагент - субстрат» был проведен в рамках теории функционала плотности B3LYP/6-311G(d,p).

Расчет спектров для комплексов с металлами выполнялся *ab initio* базис MIDI (3-21G(d,p)) с эффективным остовным потенциалом Хуцинага. Учитывались электронные переходы, расчет которых выполнялся с учетом конфигурационных взаимодействий 3 верхних занятых и 3 виртуальных нижних уровней.

2.3. Конформационный анализ металлоорганических комплексов осмия с органическими лигандами

Моделирование конформационных состояний кластерных комплексов было выполнено с помощью метода Infant. Начальные структуры кластеров были взяты из данных рентгеноструктурного анализа при использовании программы Mercury. На первом этапе для полученных структур производился поиск конформационных состояний кластера с шагом 15° относительно связи Os2-C1 и торсионного угла ф C2-C1-Os2-C22 (рисунок 5).



Рисунок 5 — Угол вращения ф кластера

Затем, с помощью программы INFANT, для каждого конформационного состояния производился поиск конформера, соответствующего минимальной энергии. Энергия конформеров была рассчитана с использованием силового поля MERA. В случае поиска конформера в растворителе учитывалась его диэлектрическая проницаемость.

Полученные значения энергии конформеров были исследованы с помощью статистических методов анализа. Потенциальные кривые внутреннего вращения органических фрагментов в комплексах были построены как график зависимости энергии конформера от величины угла вращения. Барьеры вращения оценивались как разница энергии между двумя конформациями кластера.

2.4. Расчет фактора комплементарности

Расчет фактора комплементарности был выполнен для осмиевого кластера, полученного Савковым Б.Ю. и др. [188]. Для расчетов был взят фрагмент кристаллической ячейки кластера состава [3×3×3], полученный с использованием программного обеспечения Mercury. Конформационный анализ был осуществлен по схеме, описанной в п. 2.3, для одной структуры, расположенной в центре полученного фрагмента, остальные структуры не изменялись. Затем, для полученных конформеров был проведен расчет дескрипторов с использованием оригинального программного обеспечения AlteQ_map_enzyme_ligand for Windows 27 Feb 2021, доступного на сайте <u>www.chemosophia.com</u>. В результате получены значения дескриптора AlteQ, характеризующие перекрывания кластера с окружением, фактор комплементарности.

Строили графики зависимостей фактора комплементарности от суммы расстояний между точкой m-й и атомами первой и второй молекулы CF=f(sumR1R2). Координаты точек m комплементарного поля, соответствующие максимальному перекрыванию конформера с молекулами окружения были получены с помощью оригинального приложения uni_coord_one_mol_pdb.exe для Windows. Полученное в результате комплементарное поле визуализировано при использовании Mercury.

Аналогичным образом был выполнен расчет фактора комплементарности для комплексов наночастиц диоксида титана с дипептидами в молекулярной и цвиттерионной форме.

2.5. Моделирование наночастиц ТіО2 сферической формы

Моделирование было основано на трансляции элементарной ячейки анатаза [196] с помощью программы Mercury. В результате было получено 48 нанотрубок, которые содержали от [3×3×1] до [10×10×3] элементарных ячеек. Затем геометрия

кластеров была приведена к сферической форме с последующим регулированием стехиометрии числа атомов, расположенных на поверхности структуры.

Регулирование проводилось на основе принципа поиска наиболее стабильной наночастицы с наименьшей энергией. Энергия комплексов была рассчитана методом MERA. В результате было построено 48 комплексов (TiO₂)_n, где n = 17 – 568. Полученные наночастицы были использованы для дальнейшего исследования морфологии.

2.6. Моделирование комплексов TiO₂ с красителями, аминокислотами, дипептидами

Для моделирования комплексов диоксида титана с красителями, аминокислотами, дипептидами была построена наночастица диоксида титана сферической формы Ti₁₇₄O₃₄₈. Наносфера была получена из наностержня [5×5×4] по данным описанным в 2.5. Моделирование проводилось с помощью алгоритма MOPS. Принцип построения комплексов алгоритма MOPS состоит в том, чтобы найти наиболее стабильный комплекс с наименьшей энергией. Расчет энергии комплексов осуществлялся в рамках модели MERA. Программа учитывает влияние растворителя. В случае моделирования системы с красителями (концентрация 0,5 ммоль/л), в качестве растворителя выступал этиловый спирт. Комплексы с аминокислотами и дипептидами (0,3 ммоль/л) моделировались с учетом влияния воды, а комплексы с дипептидами в дейтерированной форме моделировались с учетом влияния тяжелой воды.

2.7. Расчет физико-химических свойств комплексов

Для поиска взаимосвязи параметров соединений с их свойствами, проведен расчет физико-химических свойств исследуемых соединений. Расчет выполнялся в рамках модели MERA. В рамках данного метода, основные свойства, описанные в настоящей работе, рассчитаны следующим образом.

Плотность структур была рассчитана по уравнению:

$$\rho = \frac{Mr \cdot 0.74}{Na \cdot V},$$

где р – плотность, Mr – молекулярная масса, Na – число Авогадро, 0,74 – коэффициент упаковки сфер, V – объем сферы.

Доступная для растворителя площадь поверхности наночастиц (SASA) рассчитана по формуле:

$$S = \frac{4\pi R_{VDW}^2 n}{N},$$

где R_{VDW} – ван-дер-ваальсовый радиус атома, n – количество сфер, достигших поверхности атома, N – общее число набрасываемых на поверхность сфер.

Доступная для растворителя площадь поверхности атомов рассчитывались следующим образом:

$$S_A = S_A^0 - \sum_{A>B} S_{AB} + \sum_{A>B>C} S_{ABC},$$

где S_A^0 – площадь атома без учета перекрываний, $\sum_{A>B} S_{AB}$ – сумма перекрываний атомов.

Объём атома или молекулы доступный для растворителя был рассчитан следующим образом:

$$V_A = V_A^0 - \sum_{A>B} V_{AB} + \sum_{A>B>C} V_{ABC}$$

где V_A^0 – объём атома без учета перекрываний, $\sum_{A>B} V_{AB}$ – сумма перекрываний атомов.

Методы, предложенные в главе 2, использованы для моделирования строения и физико-химических свойств комплексов, представленных в следующей главе.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Моделирование структуры и физико-химических свойств комплексов 3,6-дизамещенных 1,2,4,5-тетразинов

3.1.1 Моделирование комплексов 3,6-дизамещенных 1,2,4,5-тетразинов с аминами и солями металлов

Наличие нескольких потенциальных центров образования водородных связей, а также наличие π-системы между производными 1,2,4,5-тетразина и амином, приводит к возможности формирования как комплексов с водородными связями, так и комплексов стопочного строения. Поэтому предположение структуры комплекса является неоднозначным.

Для моделирования азотсодержащих структур комплексов гетероциклических соединений c аминами, зарегистрированных экспериментально, использован метод MOPS. В результате моделирования комплексов получены структуры с различными видами сокращенных контактов: водородными связями, возникновение которых возможно между несколькими разными аминогруппами и атомами азота, входящими в состав гетероциклических соединений, а также комплексы, включающие взаимодействия ароматических колец. Обнаружено, что 1,2,3-бензотриазол, выступающий в роли амина, в основном координируется атомом водорода аминогруппы к атому азота диметилпиразолильного радикала. На рисунке 6 показана структура комплекса, являющегося результатом моделирования 1,2,3-бензотриазола с 3,6-бис(3,5диметилпиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразином. Анализ комплекса показал. что расстояние между атомами азота производного 1,2,4,5-тетразина и атомом водорода амина составляет 1,98 Å. В экспериментально полученном комплексе расстояние между рассматриваемыми атомами составляет 2,03Å, что близко значению, полученному в модельном комплексе. Для симметрично замещенного 3,6-бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразина, имеющего два потенциальных центра водородной связи (атомы азота деметилпиразолильного

радикала), возможно образование модельного комплекса симметричной структуры.



Рисунок 6 – Структура комплекса 1,2,3-бензотриазола с 3,6-бис(3,5диметилпиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразином

На рисунке 7 представлена структура комплекса, являющегося результатом моделирования 1,2,3-бензотриазола с 3,6-бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)-1,2,4,5- тетразином состава 2:1.



Рисунок 7 – Структура комплекса, являющегося результатом моделирования 1,2,3-бензотриазола с 3,6-бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)- 1,2,4,5-тетразином состава 2:1

Кроме комплексов 1,2,3-бензотриазола с 3,6-бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразином известны комплексы 3-(4-Х-фениламин)-6-(3,5диметилпиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразина с аминами (Х = H, Br, F). В данном случае возможно образование двух видов латеральных комплексов. Первый из них аналогичен комплексу, представленному на рис. 10. Второй комплекс формируется за счет образования водородной связи между атомом азота бензотриазола и водородом N-H группы анилинового фрагмента производного тетразина. Структура такого комплекса 3-(4-Вг-фениламин)-6-(3,5-диметилпиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразина с 1,2,3-бензотриазолом представлена на рисунке 8. Межмолекулярное расстояние N-H...N в комплексе 1.89 Å.



Рисунок 8 — Структура комплекса 3-(4-Вг-фениламин)-6-(3,5диметилпиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразина с 1,2,3-бензотриазолом

Кроме латеральных контактов между структурами может наблюдаться образование стекинговых комплексов. Комплексы такого рода образуются между ароматическими системами тетразинового кольца и бензотриазола. Структура такого комплекса представлена на рисунке 9.



Рисунок 9 — Структура стекингового комплекса 1,2,3-бензотриазола с 3,6бис(3,5-диметил-R-пиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразином

Наличие в молекулах 3,6-дизамещенных тетразинов π-системы, плоской геометрии, дает возможность эффективно связывать центры металлов, позволяет использовать 3,6-дизамещенные 1,2,4,5-тетразины в качестве лигандов при получении комплексов с металлами. Однако, отсутствие данных

рентгеноструктурного анализа, а также плохая растворимость получаемых комплексов в органических растворителях, ограничивающая применение других методов анализа, не позволяет проводить прямое экспериментальное определение структуры полученных комплексов. Поэтому необходимо проводить теоретическое исследование комплексов [213, 222].

Проведено моделирование комплексов 3,6-дизамещенных 1,2,4,5-тетразинов с солями металлов. Производные 1,2,4,5-тетразинов представлены на рисунке 10.



Рисунок 10 – Исследуемые структуры замещенного тетразина

В результате получено несколько структур комплексов для соединений, представленных на рисунке 10 с солями металлов CuCl₂·2H₂O, NiCl₂·6H₂O, Cu(CH₃COO)₂·H₂O, MnCl₂·2H₂O. Структуры комплексов изображены на рисунке 11 и 12 Комплекс, представленный на рисунке 12, имеет один ион хлора во внутренней сфере, а второй хлор делокализован во внешней сфере.



Рисунок 11 – Структура комплексов соединения Ia с CuCl₂·2H₂O, NiCl₂·6H₂O,

Cu(CH₃COO)₂·H₂O



Рисунок 12 – Структура комплекса соединения Ib с CuCl₂·2H₂O и $MnCl_2·2H_2O$

3.1.2. Анализ ИК спектров комплексов 3,6-дизамещенных 1,2,4,5-тетразинов с солями металлов

Выполнено сопоставление спектров колебательных характеристик, полученных в результате расчета, ИК-спектрам, полученным в результате эксперимента. (рисунок 13).



Рисунок 13 – Пример сопоставления ИК спектров для комплекса Ib с CuCl₂·2H₂O. ИК спектр расчет – черный, ИК спектр эксперимент – серый

Сопоставление спектров, полученных в результате экспериментального исследования и рассчитанных квантово-химическим методом (*ab initio* базис MIDI (3-21G (d, p))) для комплексов, показало хорошее соответствие. Установлено, что расчетные колебательные характеристики смещаются относительно

экспериментального спектра на 40 см⁻¹. Валентные и деформационные колебания азота тетразинового кольца и -N=N- при рассмотрении всех комплексов смещаются в высокочастотную область. Для комплексов Ib с CuCl₂·2H₂O и Ib с MnCl₂·2H₂O в спектрах полоса, соответствующая колебаниям О–Н группе исчезает, подобное ИК поведение соответствует результатам экспериментального спектроскопического исследования. Результаты сопоставления расчетных колебательных характеристик с экспериментальными ИК спектрами, показали, что структуры, полученные в результате моделирования с помощью алгоритма MOPS соответствуют искомым структурам [165, 187].

3.1.3. Анализ ИК спектров комплексов 3,6-дизамещенных 1,2,4,5-тетразинов с аминами

В зависимости от структуры замещенного тетразина в комплексе возникают водородные связи между различными атомами. В комплексе 3,6- ди-(2,5-диметил-4-R-пиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразина с 1,2,3-бензотриазолом водородная связь образуется между атомом азота диметилпиразолильной группы и N-H группой бензотриазола (рисунок 14).



 $1 R = H (a), Cl (\delta), Br (c)$

Рисунок 14 – Строение комплексов «3,6-ди-(2,5-диметил-4-г-пиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразин – 1,2,3-бензотриазол» Анализ колебательных спектров комплексов (таблица 3 и таблица 4) показал, что полоса поглощения, соответствующая колебанию N-H связи бензотриазола, наблюдается в диапазоне 3380-3250 см⁻¹.

Таблица 3 – Изменения частот колебаний связей при комплексообразовании. Сравнение экспериментальных и расчетных спектров («-» частоты, теоретически рассчитанные, превышают экспериментальные, «+» экспериментальные значения частот превышают теоретически рассчитанные)



| комплекс | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|----------|-----------------------------|-----------------------------|-----------|-----------------------------|-----------------------------|
| | $\mathbf{C}\mathbf{M}^{-1}$ | $\mathbf{C}\mathbf{M}^{-1}$ | cm^{-1} | $\mathbf{C}\mathbf{M}^{-1}$ | $\mathbf{C}\mathbf{M}^{-1}$ |
| 1a | 5 | 12 | -3 | -46 | _ |
| 1б | -83 | -33 | -4 | 7 | _ |
| 1c | 3 | -26 | -23 | -11 | _ |
| 4 a | -2 | 0 | 4 | 57 | 43 |
| 4д | -1 | -47 | 8 | 44 | 3 |

При образовании комплекса полоса смещается на 170 см⁻¹ в область 3340– 3080 см⁻¹. При рассмотрении спектра изолированного тетразина, полоса колебания, соответствующая валентным колебаниям атомов азота диметилпиразолильного фрагмента, наблюдается в области 1080–1020 см⁻¹. При образовании комплекса полоса смещается на 12 см⁻¹ и колебание проявляется при 1100–1090 см⁻¹. Исследование строения комплексов показало, что комплекс, изображенный на рисунке 14 (1а), характеризуется минимальной длиной водородной связи, по сравнению с другими рассматриваемыми здесь структурами. Электроотрицательные атомы Cl и Br в молекуле 3,6- ди-(2,5-диметил-4-Rпиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразина ослабляют межмолекулярное взаимодействие в комплексе. Увеличение длины контакта отражается на появлении полос в спектрах. Так в комплексе на рисунке 14 (1а) длина водородной связи равна 1,97 Å, полоса валентного колебания связи N-N диметилпиразолильного радикала смещается на 12 см⁻¹. В случае бромзамещенного и хлорзамещенного диметилпиразолильных заместителей с длиной межмолекулярного взаимодействия 2,00 Å, полоса валентного колебания связи N-N диметилпиразолила смещается на 8 см⁻¹ и 32 см^{-1} , в сторону больших частот, соответственно.

Таблица 4 – Изменения частот колебаний связей при комплексообразовании в модельных комплексах («–» смещение частот в область меньших значений; «+» в область больших значений частот, R – межмолекулярное расстояние N–H…N)

| комплекс | R, Å | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|----------|------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | | $\mathbf{C}\mathbf{M}^{-1}$ | $\mathbf{C}\mathbf{M}^{-1}$ | $\mathbf{C}\mathbf{M}^{-1}$ | $\mathbf{C}\mathbf{M}^{-1}$ | $\mathbf{C}\mathbf{M}^{-1}$ |
| 1a | 1.97 | -172 | 12 | -3 | 36 | — |
| 1б | 2 | -157 | 32 | -4 | 7 | _ |
| 1c | 2 | -170 | 8 | -1 | 5 | _ |
| 2a | 1.89 | -152 | 12 | 8 | 60 | -19 |
| 2c | 1.93 | -165 | 10 | 9 | 57 | -18 |
| 2б | 1.97 | -175 | 9 | 4 | 61 | -29 |
| 3a | 2.09 | -155 | 6 | 2 | 9 | 1 |
| 3c | 2.97 | -14 | 3 | 0 | 2 | 0 |
| 3д | 2.6 | -21 | 5 | -1 | 4 | -16 |
| 4a | 2.2 | -110 | 8 | 0 | 46 | 0 |
| 4c | 2.35 | -44 | 7 | 1 | 8 | 0 |
| 4д | 1.8 | -53 | 21 | 2 | 21 | -15 |
| 5a | 1.94 | -168 | -1 | 6 | 20 | -14 |
| 5c | 1.82 | -86 | 0 | 6 | 22 | -14 |
| 5д | 2.06 | -176 | -1 | 4 | 16 | -24 |
| 6a | — | _ | -4 | -2 | -22 | — |
| 6б | _ | — | 0 | 1 | -2 | _ |
| 6c | — | — | -15 | -1 | -1 | — |
| 7a | — | — | -1 | 2 | -1 | 1 |
| 7c | — | — | 0 | 2 | -1 | 0 |
| 7д | — | — | -1 | 3 | 0 | -1 |

В ряде комплексов возможно образование дополнительного связывания между молекулами. Подобная ситуация наблюдается в комплексах, показанных на

рисунке 14. Здесь кроме водородной связи N-H...N, возникает дополнительное связывание за счет С-Н бензотриазола, с атомом азота тетразинового кольца. При этом полосы, относящиеся к колебаниям тетразинового кольца в модельных структурах, наблюдаемые в изолированной молекуле в интервале 830-820 см⁻¹, cm^{-1} . B при образовании область 860-830 смещаются комплекса В экспериментальном спектре «3,6-бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразин -1,2,3-бензотриазол» колебание тетразинового кольца наблюдается при 810 см⁻¹. Смещения полос колебаний расчетного спектра относительно экспериментального составляет 11 см⁻¹. В расчетных спектрах валентные колебания связи N-C (диметилпиразолил - тетразин) смещается до 1470–1460 см⁻¹, что соответствует смещению полосы до 1490 см⁻¹ в экспериментальном спектре комплекса «3,6бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразин _ 1,2,3-бензотриазол». В комплексах симметрично замещенных тетразинов симметрия 3,6-ди-(2,5-диметил-4-R-пиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразинов понижена, по сравнению со спектрами отдельных молекул, что приводит к увеличению числа полос в области 1600-1200 см⁻¹. Сопоставление спектров для комплексов и индивидуальных соединений показало, что смещения колебаний связей, являются следствием образования сокращенных контактов между молекулами комплекса. Наблюдаемые в модельных структурах межмолекулярные взаимодействия соответствуют данным РСА. Структуры 3-(4-R-фениламин)-6-(3,5-диметилпиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразин (R = H, Br, F) склонны к образованию взаимодействия между атомом азота пиразолильного радикала и атомом водорода бензотриазола, а также между атомом азота триазольного цикла бензотриазола с N-Н группой анилинового фрагмента. В связи с этим были рассмотрены комплексы состава 1:1 и 1:2 (рисунок 15).



2 R = H (a), F (д), Br (c)

Рисунок 15 – Строение комплексов «3-(4-г-фениламин)-6-(3,5-диметилпиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразин – 1,2,3-бензотриазол» 2:1

В спектрах комплексов 2:1 каждому взаимодействию между молекулами комплекса, соответствует определенная полоса поглощения в расчетном спектре. Образование контакта между атомом азота диметилпиразолила и N-H группой бензотриазола характеризуется полосой поглощения в расчетном спектре при частоте 3000 см⁻¹, что, в среднем, на 170 см⁻¹ меньше, чем в спектре изолированной молекулы бензотриазола. Водородная связь между анилиновым водородом и атомом азота бензотриазола характеризуется полосой поглощения в области 2900 см⁻¹. Смещение полосы образовании при данного взаимодействия наблюдаемой в комплексе относительно спектра изолированной молекулы составляет в среднем 130 см⁻¹. Также в спектре можно определить полосу поглощения при частоте 2860 см⁻¹, которая соответствует взаимодействию между атомом азота тетразинового кольца с атомом водорода бензотриазола. Вследствие большого количества межмолекулярных контактов смещение полосы колебания тетразинового кольца в спектре рассматриваемой структуры модельного комплекса относительно спектра отдельного тетразина составляет 60 см⁻¹, что больше чем для других рассматриваемых структур. В связи с образованием водородной связи между анилиновым фрагментом, замещенного тетразина и атомом азота бензотриазола, наблюдается смещение полос валентных колебаний

связки фенил-аминотетразин комплекса относительно спектра изолированной молекулы тетразина на 22 см⁻¹ в область меньших частот.

Для комплексов бензотриазол – 3-(4-R-фениламин)-6-(3,5-диметилпиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразин (R = H, Br, F) состава 1:1 в результате моделирования получены три возможных варианта структуры 3а,д,с – 5а,д,с (рисунок 16), в которых образование межмолекулярных взаимодействий происходит между различными группами атомов. При детальном рассмотрении расчетных колебательных характеристик каждого комплекса обнаружено, что положение полос колебания связей, участвующих в комплексообразовании во многом определяется конформационным состоянием молекулы, ее расположением относительно другой молекулы и от наличия в их структурах гетероатомов.



3 R = H (a), F (a), Br (c) 4 R = H (a), F (a), Br (c) 5 R = H (a), F (a), Br (c)

Рисунок 16 – Строение комплексов «3-(4-г-фениламин)-6-(3,5-диметилпиразол-1ил)-1,2,4,5-тетразин – 1,2,3-бензотриазол» 1:1

Структуры комплексов 3а и 4а отличаются различным конформационным состоянием тетразина, что отражается на их колебательных характеристиках. При образовании 3а полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям N-Н бензотриазола смещаются на 155 см⁻¹, в спектре комплекса 4а на 110 см⁻¹ в область меньших значений относительно аналогичной полосы в спектре изолированной молекулы. Полоса колебания в расчетном спектре соответствует полосе колебания в экспериментальном спектре, изменения составляют 1–2 см⁻¹. Полосы колебаний N–N связи диметилпиразолильного заместителя тетразина в экспериментальном спектре проявляется при 1080 см⁻¹, в спектре модельного комплекса 6а полоса поглощения связи N–N проявляется при 1120см⁻¹, что на 8 см⁻¹ больше, чем в спектре изолированного тетразина. При образовании комплекса 1а полосы рассматриваемых колебаний в расчетных спектрах смещаются на 6 см⁻¹. Полоса поглощения тетразинового кольца структуры 4а (940 см⁻¹) несколько больше, чем у соединения 1а (910 см⁻¹), что соответствует экспериментальному спектру 960 см⁻¹. Смещения полос валентного колебания СВЯЗИ диметилпиразолил-тетразин в спектрах структур 3а, 4а, 5а при комплексообразовании незначительны (3 см⁻¹), в экспериментальных спектрах смещение полосы колебания в комплексе на 40 см⁻¹ больше, чем в спектре тетразина. Для модельных комплексов 5а,д,с в области 3030–2960 см⁻¹ наблюдается полоса поглощения, характеризующая колебание связи N-H, участвующей в образовании водородного взаимодействия между молекулами комплекса, которая в спектре изолированного соединения находится в области 3200-3120 см⁻¹. Образование контакта между анилиновым фрагментом и атомом азота бензотриазола приводит к большему смещению колебаний связки фениламинотетразин относительно спектра изолированной молекулы тетразина и к увеличению интенсивности колебания. В комплексе 5 N-H группа бензотриазола не участвует в сильном водородном связывании, в расчетном спектре полоса поглощения, характеризующая колебание не связанной N–Н группы бензотриазола наблюдается при 3450 см⁻¹.

Наличие галогенов в пара-положении анилинового фрагмента, замещенного тетразина также приводит к значительным изменениям в спектрах комплексов. При одинаковом расположении взаимодействующих в комплексе молекул, сходном конформационном состоянии структур, частоты колебаний связей имеют различные значения, например, валентное колебание N–H бензотриазола в расчетном спектре комплекса 4а проявляется при 3280 см⁻¹, в структуре 4д при 3160 см⁻¹. При этом смещение полосы поглощения N–H бензотриазола в спектре комплекса 4а относительно спектра изолированной молекулы бензотриазола составляет 110 см⁻¹, а в 4d 53 см⁻¹. Соответствующая данному колебанию частота

в экспериментальном спектре для молекулы, содержащей фторанилин, составляет 3150 см⁻¹. В результате моделирования также получены структуры комплексов, между молекулами которых наблюдается взаимодействие ароматических колец (рисунок 17).



6 R = H (a), Cl (б), Br (c) 7 R = H (a), F (д), Br (c) Рисунок 17 – Структуры стопочных комплексов 6 a, б, с и 7 a, с, д

При рассмотрении комплексов 6 а-с, определено, что максимальное смещение полос поглощения, характеризующих колебаний тетразинового кольца 22 см⁻¹ наблюдается в комплексе 6а. Изменение колебания связи N–N диметилпиразоллильного заместителя тетразина в структуре 6с на 15 см⁻¹ больше, чем в остальных спектрах комплексов с аналогичной структурой. Смещения полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям диметилпиразолилтетразин в этих комплексах, относительно полос поглощения в спектрах изолированных тетразинов составляет 1–2 см⁻¹. Взаимодействие ароматических систем между бензотриазолом и 3-(4-R-фениламин)-6-(3,5-диметилпиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразином приводит к незначительным изменениям полос поглощения, характеризующих колебания тетразинового кольца, связи диметилпиразолилтетразин, соединяющей диметилпиразол и тетразиновое кольцо, а также атомов азота диметилпиразолильного фрагмента. При этом для всех видов комплексов не наблюдается полос поглощения, характеризующих взаимодействие ароматических колец. Определить его возможно только при сопоставлении спектров комплексов, относительно спектров изолированных молекул. Таким образом, стопочное расположение молекул в комплексе с несимметрично 3.6-дизамещенными производными 1,2,4,5-тетразина приводит к незначительным изменениям частот колебаний связей, по сравнению с изолированными молекулами, что может рассматриваться не как специфическое π -стекинг взаимодействие, а как результат плотной упаковки плоских фрагментов ароматических систем, включающих слабые ван-дер-ваальсовы взаимодействия. Наблюдаемое относительное расположение данных гетероароматических систем диктуется соответствующими слабыми ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями и во многом определяется пространственной формой метильных групп диметилпиразолильных заместителей и атомным радиусом галогенов [213]. При детальном рассмотрении колебательных характеристик каждого кристалла обнаружено, что частоты колебания связей во многом определяются конформационным состоянием молекул, их расположением относительно друг друга и от характера заместителя.

3.2. Моделирование структуры и физико-химических свойств металлоорганических комплексов осмия

3.2.1. Конформационный анализ металлоорганического комплекса осмия с морфолиновым фрагментом

Проведено теоретическое исследование конформационных состояний гидридокарбонильного трехосмиевого кластерного комплекса с морфолиновым фрагментом, координированным на кластере через метиленовую группу, изображенного на рисунке 18 [188].



Рисунок 18 – Строение кластера (данные РСА)

Конформационный анализ дал следующие результаты. Функция внутреннего вращения кластера в кристаллической решетке представлена на рисунке 19.



Рисунок 19 – Функция внутреннего вращения кластера в кристаллическом состоянии

На графике наблюдается глобальный максимум энергии в конформационном состоянии кластера $\varphi = 15^{\circ}$, который сохраняется при $\varphi = 30^{\circ}$. Морфолиновый фрагмент располагается над осмиевым каркасом, а метильный фрагмент находится между двумя карбонильными группами. При этом наблюдаются внутримолекулярные взаимодействия между органическим лигандом и осмиевым каркасом. Так атом водорода H3A взаимодействует с водородом H1M (2,15 Å) и с C11 (2,41 Å), а атом водорода метильного фрагмента с атомами углерода карбонильных групп образует контакты H2C...C21 и H2C...C22 с межатомным расстоянием 2,69 Å и 2,61 Å.

Преодолевая глобальный максимум, энергия комплекса понижается, и структура переходит в конформационное состояние, соответствующее первому локальному минимуму при $\varphi = 45^{\circ}$. Барьер вращения $30^{\circ} \rightarrow 45^{\circ}$ составляет 11,79 кДж/моль. Преодолев препятствие в виде карбонильных групп, морфолиновый лиганд располагается в свободной от заместителей области, что приводит к меньшему стерическому напряжению системы. Так атом водорода метильного фрагмента взаимодействует с углеродом карбонильной группы

H2C...C22 с уменьшением межатомного расстояния до 2,57 Å, а также с атомом хлора H2C...C11 с длиной контакта 2,81 Å. Атом водорода морфолинового фрагмента взаимодействует с атомом водорода осмиевого каркаса H3A...H1M с расстоянием 2,08 Å, а также с атомом углерода карбонильной группы H3A...C21 с длиной контакта 2,57 Å. Конформационное состояние первого локального минимума наблюдается при $\varphi = 45^{\circ} - 75^{\circ}$.

Дальнейшее изменение конформационного состояния приводит систему в состояние второго локального минимума, который наблюдается при $\phi = 90^{\circ} - 135^{\circ}$. Минимум широкий, энергия перехода кластера из конформации $\phi = 75^{\circ}$ до конформации глобального минимума $\phi = 90$ ° составляет 1,19 кДж/моль. В состоянии второго локального минимума В комплексе образуются внутримолекулярные контакты атома водорода морфолинового фрагмента с углеродом и хлором осмиевого каркаса H3A...C22 (2.45 Å) и H3A...Cl1 (2,75 Å). Метильный фрагмент органического лиганда образует внутримолекулярное взаимодействие с углеродом C21 карбонильной группы и атомом водорода H1M с межатомным расстоянием 2,88 Å и 2,18 Å, соответственно.

При изменении угла вращения органического лиганда кластер переходит в состояние первого локального максимума $\phi = 150^{\circ}$ и $\phi = 165^{\circ}$. Переход кластера из конформационного состояния локального минимума до локального максимума, 5,16 сопровождается повышением энергии системы на кДж/моль. В конформационном состоянии $\phi = 150^{\circ}$ органический лиганд остается в области свободной ОТ заместителей, при этом изменяется расстояние межли контактирующими фрагментами H3A...C22 (2,38 Å) и H3A...Cl1 (2,83 Å), а также H2C...C21 (2,53 Å) и H2C...H1M (2,42 Å).

Дальнейшее изменение конформационного состояния приводит систему в состояние второго локального максимума ($\varphi = 180^\circ - 270^\circ$). Морфолиновый фрагмент попадает в область между двумя карбонильными группами, а метильный фрагмент над карбонильной группой, что сопровождается повышением энергии на 3,18 кДж/моль (переход 165° \rightarrow 180°). Конформационное состояние кластера,

соответствующее локальному максимуму, характеризуется взаимодействиями H3A...C22 (2,39 Å) и H3A...C21 (2,53 Å), а также H2C...C11 (2,56 Å).

Преодолевая глобальный максимум, энергия кластера понижается, структура переходит в конформационное состояние, соответствующее глобальному минимуму энергии ($\varphi = 285^{\circ} - 315^{\circ}$). Барьер вращения $270^{\circ} \rightarrow 285^{\circ}$ составляет 9,84 кДж/моль. В данном случае органический лиганд попадает в область минимального стерического напряжения. Метильный фрагмент находится между карбонильной группой и хлором, а морфолиновый фрагмент – между карбонильной группой и водородом осмиевого каркаса. Атом водорода H2C взаимодействует с углеродом C22 (2,43 Å), атом водорода морфолинового лиганда H3A взаимодействует с углеродом C21 (2,52 Å).

Дальнейшее вращение органического лиганда приводит систему в состояние третьего локального минимума при $\varphi = 330^\circ - 360^\circ$. Переход $315^\circ \rightarrow 330^\circ$ составляет 2,43 кДж/моль. При этом изменяется межатомное расстояние H2C...C22 (2,57 Å) и H3A...C21 (2,57 Å). Величины барьеров вращения допускают нахождение кластера в конформациях глобального и локальных минимумов.

С целью установления влияния сольватного окружения на конформационную подвижность органического лиганда в кластере, проведен расчет потенциальных кривых внутреннего вращения относительно связи C-Os в дихлорметане, трихлорметане, диоксане, гексане и смеси гексан – дихлорметан (2:1). Анализ полученных результатов показал, что растворители изменяют функцию внутреннего вращения. Меняется положение локальных и глобальных минимумов и максимумов с повышением энергии конформационного перехода. При этом в некоторых случаях имеются аналогии. Так в системе с дихлорметаном и трихлорметаном функции внутреннего вращения кластера практически совпадают. Изменяется значение энергии перехода от одного конформационного состояния к другому. В трихлорметане изменение энергии больше, чем в дихлорметане, что, возможно, связано с более специфической сольватацией кластера и образованием межмолекулярных ван-дер-ваальсовых взаимодействий между компонентами раствора.

Потенциальная функция внутреннего вращения комплекса в среде растворителей представлена на рисунке 20.



Рисунок 20 – Потенциальная функция внутреннего вращения кластера в растворителях: а) трихлорметан, б) дихлорметан

На потенциальной кривой внутреннего вращения в трихлорметане и дихлорметане первый локальный минимум наблюдается при $\varphi=15^\circ$, $\varphi=30^\circ$ (рисунок 20). Первый локальный максимум наблюдается при $\varphi=45^\circ$, $\varphi=60^\circ$, $\varphi=75^\circ$. Барьер вращения $30^\circ \rightarrow 45^\circ$ составляет 105,45 кДж/моль в трихлорметане и 116,12 кДж/моль в дихлорметане. Преодолевая состояние локального максимума, система попадает в глобальный минимум ($\varphi=90^\circ$, $\varphi=105^\circ$, $\varphi=120^\circ$, $\varphi=135^\circ$), при этом энергия комплекса изменяется на 207,31 кДж/моль в трихлорметане и 219,23 кДж/моль в дихлорметане. Затем на графике наблюдается второй локальный максимум при $\varphi=150^\circ$ и $\varphi=165^\circ$. Барьер вращения 135° \rightarrow 150° составляет 171,92 кДж/моль в трихлорметане и 175,90 кДж/моль в дихлорметане.

Дальнейшее изменение угла вращения приводит систему в конформационное состояние второго локального минимума φ =180°. Локальный минимум достаточно широкий наблюдается при φ =180, φ =195, φ =210. Переход кластера 165° \rightarrow 180° сопровождается изменением энергии 100,23 кДж/моль в трихлорметане и 106,82 кДж/моль в дихлорметане. Глобальный максимум наблюдается при φ =225,

который сохраняется при $\varphi=240$, $\varphi=255$, $\varphi=270$. Барьер вращения $210^{\circ} \rightarrow 225^{\circ}$ в трихлорметане 168,78 кДж/моль и в дихлорметане 171,29 кДж/моль. Преодолевая глобальный минимум, система попадает в третий локальный минимум при $\varphi=285$, $\varphi=300$, $\varphi=315$. Переход сопровождается понижением энергии 224,30 кДж/моль в трихлорметане и 213,11 кДж/моль в дихлорметане. Поскольку потенциальные кривые энергии ван-дер-ваальсовых взаимодействий внутреннего вращения кластера относительно связи C–Os в трихлорметане и дихлорметане имеют существенное сходство с кривыми полной энергии, то можно предположить, что понижение барьеров вращения происходит за счет возникающих ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

Таким образом, в дихлорметане и трихлорметане свободное вращение органического лиганда затруднительно, поэтому возможно образование устойчивых конформеров в положении третьего локального и глобального минимума.

На рисунке показано, что глобальный минимум наблюдается при $\varphi=90^{\circ}$ (рисунок 21) и сохраняется при $\varphi=105^{\circ}$, $\varphi=120^{\circ}$, $\varphi=135^{\circ}$. Также на кривой наблюдается два глобальных максимума. Первый при φ от 45° до 75°, второй при φ от 330° до 360°. Конформационный переход до глобального минимума 75° \rightarrow 90° сопровождается изменением энергии 365,25 кДж/моль. Барьер вращения до первого глобального максимума 30° \rightarrow 45° равен 233,27 кДж/моль, а до второго глобального максимума 315° \rightarrow 330° – 295,11 кДж/моль. Локальных минимума три. Первый локальный минимум наблюдаются при 15° – 30°. Барьер вращения 233,38 кДж/моль. Второй локальный минимум при 180° – 210° и третий при 285° – 315°. Переход системы в состояние второго локального минимума сопровождается изменением энергии комплекса 222,30 кДж/моль, третьего локального минимума – 272,94 кДж/моль.

Высокие значения барьеров вращения позволяют предположить, что кластер может находиться в диоксане в конформациях глобального и локальных минимумов.

69



Рисунок 21 – График для кластера в диоксане

На потенциальной кривой внутреннего вращения в смеси растворителей гексан-дихлорметан (2:1) наблюдается три локальных и один глобальный минимум (рисунок 22). Первый локальный минимум наблюдается при 30. Барьер вращения 30-45 – 218,73 кДж/моль. Второй и третий локальный минимум при 90 и 285. Барьер вращения 75-90 - 309,61 кДж/моль, а 270-285 - 57,36 кДж/моль. Глобальный минимум наблюдается при 180-210. Энергия перехода в конформацию глобального минимума 218,95 кДж/моль. Также на графике наблюдается два глобальных максимума при 45-75 и 330-360. Изменение конформационного состояния кластера с конформации локального минимума при 30 до конформации глобального максимума 45 сопровождается изменением энергии 218,73 кДж/моль. Барьер вращения до второго глобального максимума 204,32 315 - 330 составляет кДж/моль. Конформационные переходы сопровождаются большими энергетическими затратами, что позволяет предположить высокую стабильности конформеров.



Рисунок 22 – Потенциальная кривая внутреннего вращения кластера в смеси гексан – дихлорметан

На потенциальной кривой внутреннего вращения кластера в гексане первый локальный минимум наблюдается в конформационном состоянии кластера, соответствующее ф от 15 до 30° (рисунок 23). Затем энергия комплекса повышается на 179,82 кДж/моль и соединение переходит в состояние первого глобального максимума при от 45 до 75. Преодолевая глобальный максимум, кластер переходит в состояние глобального минимума от 90 до 135 с понижением энергии на 259,82 кДж/моль. Дальнейшее изменение угла вращения приводит систему в конформацию первого локального максимума наблюдаемого при 150 – 165. При этом энергия комплекса увеличивается на 184,16 кДж/моль. Преодолевая положение локального максимума, сопровождаемое понижением энергии на 144,48 кДж/моль, структура попадает во второй локальный минимум при 180 – 210. Изменение конформационного состояния кластера с 210 до 225 сопровождается повышением энергии на 164,91 кДж/моль и переходом системы в состояние второго локального максимума 225-270. Преодолевая энергетический барьер в 123,26 кДж/моль, соответствующий переходу 270° → 285°, комплекс попадает в наблюдаемый 285-315. третий локальный минимум, при Изменение конформационного состояния кластера приводит к повышению энергии системы и переходу во второй глобальный максимум при 330°. Барьер вращения 315° → 330°

- 178,58 кДж/моль. Глобальный максимум сохраняется для конформационных состояний φ=330°, φ=345°, φ=360°.



Рисунок 23 – Потенциальная кривая внутреннего вращения кластера в гексане

Таким образом, показано, что наличие сольватной оболочки затрудняет свободное вращение органического фрагмента в кластере, что позволяет предположить существование кластера в нескольких конформационных состояниях. [69, 204]

3.2.2. Анализ комплементарности осмиевого кластера с морфолиновым фрагментом

Целью исследования было определение особенностей строения комплексов с последующим анализом и определением структур стабильных конформеров. Исследование проводилось для осмиевого кластера с морфолиновым фрагментом $[(\mu-H)(\mu-Cl)Os_3 \{\eta^1-C(CH_3)N(CH_2CH_2)_2O\}(CO)_9]$ (рисунок 24a), подробно описанного в работе [188]. Для расчетов был взят фрагмент кристаллической ячейки кластера состава [3×3×3] (рисунок 24б), полученный с использованием программного обеспечения Мегсигу. Конформационный анализ был осуществлен для одной структуры, расположенной в центре полученного фрагмента, остальные структуры не изменялись (рисунок 24).


Рисунок 24 – Исследуемые структуры: а-строение кластера, б – фрагмент кристаллической решетки [3×3×3]

Затем, для полученных конформеров был проведен расчет дескрипторов, описывающих экспериментальную электронную плотность, с использованием оригинального программного обеспечения AlteQ. В результате получены значения, характеризующие перекрывания кластера С окружением И фактор Максимальное значение фактора комплементарности. комплементарности MAX(CF), коэффициент корреляции CR2, количество точек Npoints, минимальное значение sumR1R2 (Min(sumR1R2)) для всех конформеров представлены в таблице 5. На рисунке 25 представлены графики зависимости фактора комплементарности и суммы расстояний sumR1R2. Во всех случаях с уменьшением суммы расстояний от атомов до точки m, увеличивается CF, что свидетельствует о усилении перекрывания кластера с окружением.

Значение фактора комплементарности не может неограниченно возрастать. Допустимое значение фактора комплементарности должно соответствовать расстояниям, при которых не происходит перекрывания внутренних оболочек, согласно принципу Паули. Таким образом, при минимальном sumR1R2 должны отсутствовать перекрывания внутренних электронов. В связи с этим, проанализированы минимальные значения sumR1R2 и MAX(CF) для каждого конформера. Установлено, что для некоторых конформеров наблюдается

Таблица 5 – характеристики комплементарности для конформеров осмиевого кластера

| Конформер | Min(sumR1R1) | MAX(CF) | CR2 | Npoints |
|-----------|--------------|----------|--------|---------|
| 0 | 0,896 | 766,332 | 0,187 | 98066 |
| 15 | 0,767 | 449,004 | 0,251 | 100839 |
| 30 | 1,342 | 979,326 | 0,143 | 98227 |
| 45 | 1,015 | 894,906 | 0,199 | 97121 |
| 60 | 0,632 | 2424,632 | 0,0734 | 100331 |
| 75 | 0,991 | 2425,681 | 0,0757 | 112812 |
| 90 | 1,157 | 2425,778 | 0,0654 | 126030 |
| 105 | 0,658 | 2424,938 | 0,0736 | 126470 |
| 120 | 0,727 | 2423,368 | 0,0772 | 124450 |
| 135 | 0,791 | 860,692 | 0,194 | 120901 |
| 150 | 1,484 | 654,573 | 0,185 | 115674 |
| 165 | 0,701 | 1385,038 | 0,135 | 115288 |
| 180 | 0,630 | 1386,256 | 0,167 | 116993 |
| 195 | 1,073 | 1386,487 | 0,0925 | 113921 |
| 210 | 0,248 | 1385,598 | 0,181 | 109845 |
| 225 | 0,374 | 1385,060 | 0,127 | 108545 |
| 240 | 1,158 | 1039,488 | 0,20 | 107728 |
| 255 | 1,105 | 854,963 | 0,228 | 106509 |
| 270 | 1,009 | 683,798 | 0,218 | 100459 |
| 285 | 1,209 | 506,939 | 0,328 | 88048 |
| 300 | 1,618 | 44,838 | 0,9273 | 68233 |
| 315 | 2,284 | -4,711 | 0,897 | 48367 |
| 330 | 2,232 | -4,502 | 0,9048 | 49867 |
| 345 | 1,482 | 531,060 | 0,192 | 78153 |
| 360 | 0,896 | 766,332 | 0,187 | 98066 |
| ish | 2,466 | -5,568 | 0,882 | 41506 |

На рисунке 25 можно видеть, что в конформации кластера $\phi=300^{\circ}$, происходит перекрывание. Это проявляется в появлении на графике точек с низкими значениями sumR1R2 и высоким значением MAX(CF). Подобные точки значительно снижают квадрат коэффициента корреляции CR2. В таблице 5 представлены квадраты коэффициента корреляции для зависимостей, характеризующих взаимодействие конформера с его окружением. Значения

МАХ(СF) и CR2 показывают, что только в трех случаях системы подчиняются принципу Паули: комплексы с конформацией кластера $\phi=315^\circ$, $\phi=330^\circ$, а также исходная структура (ish) кластера, соответствующая $\phi=323^\circ$.



Рисунок 25 – Корреляция фактора комплементарности и суммы расстояний для конформеров осмиевого кластера: (a) – исходная структура, (b) – конформер с

 ϕ = 300°, (c) – конформер с ϕ = 315°,(d) – конформер с ϕ = 330°

Коэффициенты корреляции зависимостей для кластера в конформационном состоянии $\phi=315^{\circ}$, $\phi=330^{\circ}$ и $\phi=323^{\circ}$ составляют 0,897, 0,905 и 0,882 соответственно. Высокую корреляцию CF и SUMR1R2 обеспечивает взаимодействие только пара атомов кластера и его окружения. Если между

контактирующими структурами возникают полифуркатные взаимодействия, то зависимость ухудшается и уменьшается коэффициент корреляции, как например, в случае комплекса в конформации $\phi=285^\circ$. На основании коэффициентов корреляции можно сделать вывод, что конформация $\phi=330^\circ$ характеризуется несколько большей комплементарностью, по сравнению с $\phi=315^\circ$ и исходной структурой. Действительно, на рисунке 25 можно увидеть, что модель с $\phi=330^\circ$ обеспечивает монотонный рост CF с уменьшением межмолекулярного расстояния. Ширина графиков зависит от вида и количества межмолекулярных контактов. Точки графика со значением CF=MAX(CF) и минимальным SUMR1R2 характеризует наиболее эффективные взаимодействия в системе. Визуализация этих фрагментов для трех наиболее стабильных конформеров представлена на рисунке 26.

Анализ полученных результатов показал, что конформационное состояние кластера оказывает сильное влияние на комплементарность. Выполнено сравнение межмолекулярных взаимодействий с окружением для каждого конформера. В результате определено, что в зависимости от конформационного состояния, кластер взаимодействует с различным количеством соседей с образованием межмолекулярных контактов, отличающихся по длине. Так кластер в исходном состоянии взаимодействует с пятью окружающими его структурами (рисунок 26а). При этом происходит образование двух межмолекулярных контактов между морфолиновыми фрагментами CH...O (2,46Å и 2,47Å), и четырех взаимодействий между органическим лигандом и карбонильным фрагментом соседних молекул СО...НС (2,56Å). Система с кластером в конформации ф=315° взаимодействует с двумя соседними молекулами (рисунок 26б). По сравнению с исходной структурой, здесь можно наблюдать образование более короткого контакта CH...O (2,28Å) и двух взаимодействий CO...HC и CH...HC с межмолекулярным расстоянием 2,47Å. В системе с конформером $\phi=330^\circ$ образуются еще более короткие контакты (рисунок 26с). Взаимодействие осуществляется с двумя соседними кластерами. Наименьшее расстояние 2,23 Å соответствует взаимодействию О...НС кислорода морфолинового фрагмента одной молекулы с водородом морфолинового

фрагмента другой молекулы. Эти же фрагменты образуют взаимодействие CH...HC с межмолекулярным расстоянием 2,32Å. Второй кластер взаимодействует с конформером с образованием контакта CH...OC с расстоянием 2,33Å.



Рисунок 26 – Локализация точек, соответствующих максимальному CF и минимальному SUMR1R2 вероятных конформеров: (а) – исходная структура,

(b) – конформер с ϕ = 315°, (c) – конформер с ϕ = 330°

Кроме сильных взаимодействий, в комплексах образуются слабые межмолекулярные контакты. На неспецифические взаимодействия приходится значительная часть точек m со значением дескриптора AlteQ кластера и окружения в каждой точке более 0,001 а.е. Визуализация этих точек и объединение с данными сокращенных контактов, описанных выше, позволяет для установить комплементарное поле кластер – окружение по значению дескрипторов AlteQ. На рисунке 27 представлено расположение зон со значительным перекрыванием дескрипторов кластера с окружением. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что кроме кластера в исходном состоянии, вероятно одновременное образование еще двух структур в конформационном состоянии $\phi = 315^{\circ}$ и $\phi = 330^{\circ}$ [224].



а b с Рисунок 27 – Комплементарное поле кластер – окружение: а – исходная структура, b – 315, c – 330

3.2.3. Конформационный анализ кластеров с пинановым, карановым, аминокислотными фрагментами

Проведено теоретическое исследование трехосмиевых кластеров с органическими фрагментами (таблица 6).

| Металлоорганические комплексы осмия M _n (CO) _m L | | | |
|--|---|--|--|
| лиганд | формула | | |
| пинан | $(\mu-H)Os_3(CO)_{10}(\mu-NHC_{10}H_{17})$ | | |
| этиловый эфир глицина | $(\mu-H)Os_3(CO)_{10}(\mu-NHCH_2COOC_2H_5)$ | | |
| этиловый эфир аланина | $(\mu-H)Os_3(CO)_{10}(\mu-NHCH(CH_3)COOC_2H_5)$ | | |
| каран | $(\mu-H)Os_3(CO)_{10}(\mu-SC_{10}H_{15}NOH)$ | | |

Таблица 6 – Исследуемые металлоорганические комплексы

Моделирование комплексов и конформационный поиск выполнен алгоритмом Infant. Проведен анализ кластеров в кристаллическом состоянии и в растворителях. Анализ кристаллического состояния позволяет установить какие межмолекулярные и внутримолекулярные взаимодействия оказывают максимальное влияние на строение комплексов.

В результате установлено, что для комплекса с пинановым фрагментом глобальный минимум энергии наблюдается для конформера с $\phi = 195^{\circ}$. Также установлено, что локальные минимумы соответствуют конформерам с углом 15, 90, 135 и 270°. Изменение энергий локальных минимумов на глобальный равны 153,5 кДж/моль ($\phi = 15^{\circ}$) и 53,4 кДж/моль ($\phi = 90^{\circ}$), а также 24,6 кДж/моль $(\phi = 135^{\circ})$ и 53,0 кДж/моль ($\phi = 270^{\circ}$). Переход конформера из состояния $\phi = 195^{\circ}$ в $\phi = 135^{\circ}$ сопровождается изменением энергии, соответствующей барьеру вращения 60,1 кДж/моль, что свидетельствует о вероятном переходе из $\phi = 195^{\circ}$ в $\phi = 135^{\circ}$. В конформации локального минимума с углом $\phi = 135^{\circ}$ наблюдается образование сокращенных контактов. Наблюдаемые в системе контакты могли бы привести конформер к более выгодному по энергии состоянию, но в структуре наблюдаются взаимодействия с серьезным напряжением, что и приводит комплекс к менее выгодному положению. На рисунке 28б представлен конформер с $\phi = 135^\circ$ с внутримолекулярными взаимодействиями, наблюдаемыми между атомом водорода метильной группы и атомом водорода амидной группы с длиной контакта 2,25 Å.



Рисунок 28 – Кластерный комплекс.
а) конформация $\phi = 195^{0},$ б) конформация
 $\phi = 135^{0}$

В случае, значительную долю взаимодействия составляет данном кулоновское отталкивание. При образовании контакта между водородами с расстоянием 2,01 Å наблюдается еще большее напряжение в системе. Структура комплекса в конформационном состоянии, соответствующем глобальному функции энергии на потенциальной внутреннего МИНИМУМУ вращения. характеризуется отсутствием напряжения между органическим фрагментом и неорганическим в комплексе (рисунок 28а).

Конформационный анализ кластера в растворителях показал, что образование сольватной оболочки не меняет вид потенциальной кривой внутреннего вращения (рисунок 29).



Рисунок 29 – Потенциальная функция внутреннего вращения комплекса

- О---- в кристаллическом состоянии

----- в диоксане, t = 80°С

-<u>-</u>- в смеси гексан – хлористый метилен (4:1)

На потенциальной функции внутреннего вращения, полученной при моделировании комплекса в диоксане, локальному минимум наблюдается в конформационном состоянии комплекса с φ = 285°. Наиболее эффективная

сольватация комплекса растворителем (диоксаном) проявляется в случае конформера $\varphi = 15^{\circ}$. В смеси растворителей гексан – хлористый метилен (4:1) наблюдаются более заметные изменения. Энергии конформеров с $\varphi = 15^{\circ}$ и $\varphi = 90^{\circ}$, $\varphi = 135^{\circ}$ и $\varphi = 285^{\circ}$ от конформации глобального минимума равны 91,7 кДж/моль и 35,4 кДж/моль, 11,2 кДж/моль и 31,9 кДж/моль, соответственно. Барьер вращения $210^{\circ} \rightarrow 135^{\circ}$ равен 51,6 кДж/моль. Низкий барьер вращения показывает, что при кристаллизации из смеси растворителей гексан – хлористый метилен возможно образование конформера с $\varphi = 135^{\circ}$. Образующаяся при этом структура не устойчива, т.к. переход $135^{\circ} \rightarrow 195^{\circ}$ равен 35,5 кДж/моль. В связи с этим, можно предположить, что при перекристаллизации возможен самопроизвольный переход из одного конформационного состояния комплекса в другое конформационное состояние, характеризующееся меньшей энергией.

Анализ комплекса с карановым фрагментом показал, что на потенциальной функции внутреннего вращения (рисунок 30) наблюдается глобальный минимум при $\phi = 45^{\circ}$, минимум широкий, что показывает возможность нахождения структуры в нескольких конформационных состояниях.



Рисунок 30 – Потенциальная функция внутреннего вращения комплекса с карановым фрагментом

Барьер вращения 439,8 кДж/моль, отличие энергий локальных минимумов от глобальных составляет 155,9 и 206,1 кДж/моль, что показывает, что комплекс не может находиться в конформациях локальных минимумов, из-за высоких энергетических переходов. Структура РСА соответствует конформации глобального минимума энергии с меньшим напряжением в структуре. Структуры в кристалле упаковываются по типу "голова - хвост" (рисунок 31а), взаимодействие между соседями происходит через водородные связи между оксимными группами (рисунок 31б).



Рисунок 31 – Фрагменты структуры кластерного комплекса в кристаллической ячейке а) упаковка "голова к хвосту"; б) водородные связи между комплексами

Проведен анализ конформационного состояния для кластера с аланиновым производным. Глобальный минимум соответствует структуре с углом 180° (рисунок 32) (аналогичная ситуация наблюдается у кластера с глициновым лигандом).



Рисунок 32 – Потенциальная функция внутреннего вращения в комплексе с аланиновым лигандом. Расчет для индивидуального вещества

Минимум узкий, данной конформации ослабляется В значительно отталкивание в структуре комплекса (рисунок 33а). При рассмотрении кластера в растворителях: октане, гексане – хлористом метилене (2:1), толуоле, в которых производилось получение, перекристаллизация кластера с аланиновым лигандом и регистрация ЯМР спектров, отмечается схожесть графиков для индивидуального вещества и для растворителей. Это свидетельствует об отсутствии специфической сольватации кластера растворителями. В следствие действия растворителей, на графиках можно заметить незначительные изменения в глубинах минимумов. Растворители понижают глубины минимумов и повышают энергию локальных минимумов, то есть взаимодействие комплекса с растворителями в конформациях, соответствующих локальным минимумам, становится менее выгодной. Барьер вращения изменяется от 76,8 кДж/моль до 78,7 кДж/моль во всех рассмотренных Аналогичная ситуация наблюдается у кластера с глициновым условиях. фрагментом, барьер вращения 43,8 кДж/моль [191] (рисунок 33).



Рисунок 33 – Кластер с аминокислотным лигандом: а) структура комплекса φ=180°, б) потенциальная функция внутреннего вращения относительно комплекса с аминокислотным лигандом в растворителях:
Δ – октан (80°C); □ – толуол (20°C); ○ – гексан–хлористый метилен (2:1) (20°C)

а

3.3. Моделирование структуры и физико-химических свойств TiO₂ и его комплексов с красителями, аминокислотами, дипептидами 3.3.1. Моделирование наночастиц TiO₂ сферической формы

В литературе показано, что адсорбция красителя и фотоэлектрические свойства наночастиц 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. Структурное моделирование было основано на трансляции элементарной ячейки анатаза [196]. В результате было получено 48 нанотрубок, которые содержали от $[3\times3\times1]$ до $[10\times10\times3]$ элементарных ячеек. Затем геометрия кластеров была приведена к сферической форме с последующим регулированием стехиометрии числа атомов, расположенных на поверхности структуры (рисунок 34).

Регулирование проводилось на основе принципа поиска наиболее стабильной наночастицы с наименьшей энергией. Дефекты (потери) чаще всего образуются на месте удаленных атомов. В результате для расчетов было приготовлено 48 комплексов (TiO₂)_n, где n от 17 до 568. Полученные наночастицы были использованы для дальнейшего исследования морфологии.



Рисунок 34 – Строение наночастицы состава [9×9×3]

Нанокластеры имеют внутренние сквозные пустоты, так называемые туннели [192–194]. В литературе методами сканирующей туннельной микроскопии и сканирующей туннельной спектроскопии, описано образование в наночастицах TiO₂ дефектов, пор и туннелей, которые влияют на свойства [169–171]. Туннели образуются в результате трансляции исходной элементарной ячейки TiO₂. Количество и длина туннелей в структуре увеличивается с увеличением диаметра наночастицы. Расположение атомов в туннелях и их размеры не позволяют красителю проникнуть внутрь, но краситель может располагаться на входе в туннель. Вход в туннели образуются между атомами боковых фрагментов туннелей, расположенных на поверхности наночастицы. Размеры пор не изменяются с увеличением диаметра наночастицы. Размеры пор не изменяются с увеличением диаметра наночастиц, а количество пор на поверхности увеличивается (рисунок 35).



Рисунок 35 – Поры и туннели наночастицы, полученной из нанотрубки [5×5×4]

Неровность поверхности структур формируется при участии атомов кислорода, ковалентносвязанных с двумя и тремя атомами титана. Кислород, взаимодействующий с двумя атомами титана (двусвязным или так называемым мостиковый кислород), характеризуется большей площадью поверхности, доступной для растворителя, чем кислород, связанный с тремя титанами (трехсвязный кислород). По мере увеличения диаметра сферы увеличивается количество атомов кислорода в мостике и количество пор, образующихся с его участием. Такие поры имеют размер 3,78 Å, что превышает ван-дер-ваальсовы радиусы атомов. Двусвязный кислород также участвует в образовании пор размером 4,85 Å и 7,22 Å (рисунок 36), но в этом случае порообразование осуществляется не только с участием мостикового кислорода, но и с трехсвязным кислородом.



Рисунок 36 – Морфология поверхности наночастиц

Исследованы структурные особенности поверхности нанокластеров, обеспечивающие взаимодействие в системе N3 – TiO₂. Показано, что в первую очередь молекулы красителя N3 взаимодействуют с мостиковыми атомами кислорода. Если все двусвязные атомы кислорода уже взаимодействуют с красителем, то краситель N3 адсорбируется на поверхности наночастицы через трехсвязный кислород. В этом случае взаимодействие красителя с наночастицами может происходить как с включением в пору, так и с образованием π -стекинг взаимодействий. Включение красителя в поры возможно, если соединение имеет развернутую структуру или боковые цепи. Ориентация красителя с образованием

π- стекинг взаимодействия ожидается в области сглаженной поверхности наночастицы. Такое расположение красителя типично для структур, в которых нет боковых цепей, что позволяет соединению быть комплементарным поверхности наночастицы.

Проведён расчёт плотности (ρ) вещества с использованием модели MERA с использованием коэффициента упаковки 0,74048, определённого Ф. Гауссом для плотной упаковки равных сфер. Сопоставление расчётных ρ с экспериментальными, взятыми из литературных источников по использованию темплатного синтеза, показало высокое качество моделирования сферических наночастиц TiO₂ (таблица 7) [165].

Таблица 7 – Молекулярная масса (Mr) и плотность (р, г/мл) сферических (d, нм) наночастиц TiO₂, полученных экспериментальным и теоретическим методами

| Эксперимент [111] | | Теория | | | |
|-------------------|-------|--------|-----|-------|------|
| d | Mr | ρ | d | Mr | ρ |
| 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.

3.3.2. Моделирование комплексов «ТіО₂ - краситель»

Для исследования адсорбции красителя цис-бис(изотиоциано)бис(2,2'бипиридил-4,4'-дикарбоксилато)рутения(II) (N3) на поверхности наночастиц TiO₂ было проведено моделирование комплексов TiO₂ – краситель. Моделирование проводилось для красителя N3 с учетом влияния этанола, используемого в качестве растворителя в красильной ванне. Моделирование комплексов TiO₂ с красителем N3 и минимизация энергии по геометрическим параметрам проводились в рамках оригинального алгоритма MOPS с неявным учетом влияния растворителя. Моделирование комплексов «TiO₂ - N3» показало, что краситель ориентирован к поверхности наночастицы тремя карбоксильными группами (рисунок 37) [197].



Рисунок 37 – Строение красителя N3, адсорбированного на TiO₂: межмолекулярные взаимодействия в комплексе

Молекула красителя имеет четыре потенциальных центра (карбоксильные группы) для образования межмолекулярной водородной связи. В связи с этим краситель ориентирован дополнительно к поверхности поры, а не на сглаженной области наночастицы. Таким образом, одна карбоксильная группа ориентирована в сторону пор размером 3,78 Å. В этом случае длина водородной связи между водородом красителя и двусвязным кислородом TiO₂ составляет 2,25 Å. Вторая карбоксильная группа ориентирована в сторону пор диаметром 4,85 Å. Такое расположение образованию ван-дер-ваальсова контакта приводит К между водородом бипиридильной системы и двусвязным кислородом TiO₂, расстояние между которыми составляет 2,56 Å. Второй бипиридил с карбоксильной группой также ориентируется в поры наночастицы диаметром 3,78 Å. Исследование красителя на поверхности наночастиц, проведенное Шиффманном с соавт. [40], подтверждает ориентацию красителя карбоксильными группами на поверхности наночастиц.

Моделирование наночастиц с органическими красителями с учетом растворителя, используемого для красильной ванны, показало, что возможны два типа ориентации красителя, первый – карбоксильная группа поворачивается к поверхности TiO_2 (рисунок 38а), а второй – ароматическая система красителя располагается горизонтально к поверхности TiO_2 (рисунок 38б) [112]. Однако комплексы, представленные на рисунке 38б, более стабильны. Их энергия на 15–43 кДж/моль ниже энергии комплексов, представленных на рисунке 38а, для рассматриваемого набора данных. Кроме того, комплекс, представленный на рисунке 38б, объясняет роль алкильных радикалов эффективных красителей: они заполняют полости TiO_2 . Большинство атомов углерода, азота и водорода молекул взаимодействуют с поверхностью TiO_2 . Это должно повлиять как на спектры действия IPCE, так и на спектры ультрафиолетовой УФ/видимой области тонких пленок TiO_2 , адсорбированных красителем, по сравнению со спектрами раствора красителя [165, 186].



Рисунок 38 – Возможные комплексы органического красителя с TiO₂ в условиях красильной ванны (ацетонитрил/третбутанол): а — ориентация карбоксильной группы к поверхности TiO₂ (E = 250 939.44 кДж/моль); б – ароматическая система красителя, лежащая на наночастице TiO₂ (E = 250 909,14 кДж/моль)

3.3.3. Моделирование комплексов «ТіО₂ - аминокислота»

Для определения причин, влияющих на адсорбцию аминокислот на проведено моделирование поверхности наночастиц анатаза, комплексов «аминокислота – TiO₂», с наночастицей Ti₁₇₄O₃₄₈ (диаметр 22Å). К исследуемым аминокислотам относятся аминокислоты с алифатическими радикалами (Ala, Val, Leu, Ile), ароматическими радикалами (His, Phe, Trp), неполярными заместителями (Gly, Pro, Met), полярными заместителями (Asn, Gln, Ser, Thr), заряженные аминокислоты (Lys, Arg, Asp, Glu). Проведено построение комплексов с постоянным учетом растворителя (воды). Проанализировано взаимодействие 18 аминокислот с наночастицами анатаза, установлены структурообразующие, межмолекулярные и внутримолекулярные контакты, влияющие на устойчивость комплекса «TiO₂ – аминокислота» [199]. Во всех случаях полная энергия комплексов с цвиттер-ионными аминокислотами ниже, чем полная энергия комплексов с молекулярными аминокислотами, что свидетельствует о более эффективном взаимодействии наночастицей (таблица 8). Комплексы c моделировались с помощью алгоритма MOPS.

Исследованы полные энергии модельных систем (рисунок 39). Обнаружено, что комплексы с ароматическими радикалами имеют высокие полные энергии. Низкие значения общей энергии наблюдаются в комплексах с заряженными аминокислотами. Причина кроется в сильных межмолекулярных взаимодействиях между заряженными аминокислотами и наночастицей. Комплекс «TiO₂ – Pro» характеризуется максимальной энергией. Причиной этих явлений являются слабые межмолекулярные взаимодействия, обусловленные структурными особенностями аминокислоты. Комплексы с ароматическими аминокислотами также обладают высокой общей энергией, но в отличие от пролина аминогруппа ароматических аминокислот более гибкая. Это отражается на энергии комплексов: энергии комплексов с ароматическими аминокислотами ниже энергии комплекса пролина.

Но в то же время ароматические остатки аминокислот образуют более слабые взаимодействия с наночастицей, чем алифатическая боковая цепь; поэтому энергия

комплексов с ароматическими аминокислотами выше, чем энергия комплексов с другими аминокислотами, кроме пролина.

Таблица 8 – Полная энергия комплекса «аминокислота – TiO₂» в молекулярной (E1) и в цвиттерионной форме (E2) и полная энергия комплекса «аминокислота – аминокислота» (E3)

| AA | Е1, кДж/моль | Е2, кДж/моль | Е3, кДж/моль |
|-----------|--------------|--------------|--------------|
| aliphatic | | | |
| Ala | -738,06 | -859,73 | -141,78 |
| Val | -720,15 | -819,90 | -106,49 |
| Leu | -716,93 | -826,97 | -107,58 |
| Ile | -714,46 | -849,64 | -94,81 |
| aromatic | | | |
| His | -634,54 | -779,10 | 91,75 |
| Phe | -722,95 | -825,72 | -146,94 |
| Trp | -687,26 | -791,65 | -38,20 |
| nonpolar | | <u>.</u> | |
| Pro | -676,80 | -727,73 | 28,04 |
| Met | -730,78 | -845,38 | -142,07 |
| Gly | -741,11 | -860,82 | -136,76 |
| polar | | | |
| Gln | -754,71 | -868,35 | -141,33 |
| Ser | -749,35 | -850,86 | -142,96 |
| Thr | -729,40 | -833,37 | -114,81 |
| Asn | -749,48 | -829,15 | -162,29 |
| charged | · | | |
| Glu | -735,84 | -871,65 | -136,94 |
| Asp | -735,84 | -886,46 | -182,59 |
| Arg | -712,49 | -806,88 | -39,91 |
| Lys | -727,30 | -851,78 | -115,18 |



Рисунок 39 – Распределение полной энергии комплексов: 1 – алифатические, 2 – ароматические, 3 – неполярные, 4 – полярные, 5 – заряженные

Проведен анализ полной энергии комплексов в зависимости от их термодинамических параметров адсорбции, представленных в [206] для каждого класса аминокислот (алифатических, ароматических, неполярных, полярных, заряженных). Найдена связь между свободной энергией Гиббса и полной энергией комплексов для каждого класса аминокислот.

Анализ термодинамических характеристик алифатических аминокислот показал, что комплексы с низкой полной энергией характеризуются минимальной свободной энергией Гиббса. Таким образом, аланин образует с наночастицей более устойчивые комплексы, чем изолейцин и лейцин, как с теоретической, так и с экспериментальной позиций. Комплекс с валином характеризуется максимальной полной энергией, что свидетельствует о менее эффективном взаимодействии с наночастицей. В то же время валин адсорбируется лучше, чем изолейцин и лейцин, что подтверждается свободной энергией Гиббса, равной –14,1 кДж/моль. Адсорбция аминокислот происходит из растворов, где аминокислоты образуют димеры. Разрушение димера и взаимодействие аминокислоты с наночастицей приводит к перераспределению межмолекулярных взаимодействий.

Моделирование димеров аминокислот показало, что во всех случаях образование ассоциата происходит за счет взаимодействия водорода аминогруппы и кислорода карбоксильной группы соседней молекулы. Анализ структур димеров

показал, что в ряду Ile – Leu – Val структура димера меняется с «головы на хвост» на параллельную. Исключение составляет аланин (рисунок 40а). В димере аланина образуются две межмолекулярные водородные связи между карбоксильным кислородом и водородом аминогруппы (расстояния 2,052 Å и 2,053 Å). Водородные связи усиливают межмолекулярные взаимодействия между алифатическими атомами водорода аминокислот, сближая их (2,44 Å). В результате образуется стабильный димер (-141,78 кДж/моль). Аланин проявляет наилучшую адсорбцию на поверхности наночастиц анатаза как с экспериментальной, так и с теоретической точек зрения. Аланин ориентируется в дефекте наночастицы с образованием водородных связей между аминогруппой аминокислот и кислородом TiO₂ (рисунок 40b). Так, в комплексе «Ala – TiO₂» образуются три водородные связи NH...O с расстояниями 1,67 Å, 1,68 Å, 1,67 Å. Межмолекулярное расстояние в комплексе меньше, чем В димерной структуре, что подтверждает преимущество взаимодействия аминокислот с наночастицей, чем с аминокислотами в растворе.

Лейцин демонстрирует наихудшую адсорбцию с экспериментальной точки зрения. Расчетная полная энергия комплекса составляет -826,97 кДж/моль, а свободная энергия Гиббса –10,3 кДж/моль. Димер лейцина образуется за счет водородной связи между карбоксильной группой и аминогруппой (2,04 Å и 2,07 Å). группы Боковая функциональные цепь частично экранирует соседней аминокислоты (рисунок 40с). Моделирование комплексов «Leu-TiO₂» показало, что при адсорбции изменяется конформация аминокислоты. Боковой фрагмент во взаимодействии не участвует, а аминогруппа взаимодействует с наночастицей, образуя три водородные связи с расстояниями 1,70 Å, 1,64 Å и 1,70 Å (рисунок 40d). Несвязанный с поверхностью алифатический фрагмент дестабилизирует комплекс, что приводит к снижению адсорбции Leu на наночастице.



Рисунок 40 – Межмолекулярные взаимодействия в комплексах «аминокислота – аминокислота» (аланин – а, лейцин – с) и в комплексах «аминокислота – TiO₂» (аланин – b, лейцин – d)

Димер изолейцина имеет структуру «голова к хвосту», а димер валина – параллельную (рисунок 41а). Димер изолейцина образован водородными связями между аминогруппами и карбоксильными группами двух аминокислот (2,068 Å и 2,072 Å). Боковые цепи аминокислот удалены друг от друга и не участвуют в межмолекулярных взаимодействиях. Низкая стабильность димера изолейцина подтверждается полной энергией, равной -94,81 кДж/моль. Димер валина структур образованием отличается OT других комплекса с внутри-И межмолекулярными взаимодействиями. Молекула валина взаимодействует с другой молекулой валина через водородные связи (2,21 Å и 2,10 Å) (рисунок 41d). Также в димере валина наблюдается ван-дер-ваальсово взаимодействие между метильными фрагментами аминокислот (2,51 Å). Взаимодействие метильных ослабляет межмолекулярную групп водородную СВЯЗЬ. Расстояние межмолекулярной водородной связи больше, чем в структурах димеров аланина и

лейцина и, соответственно, слабее водородная связь. Две внутримолекулярные связи в димере валина повышают его стабильность (2,45 Å и 2,52 Å). Аналогичное взаимодействие наблюдается для обеих молекул димера валина. В результате образуется сложная циклическая система, которая стабилизирует димер.

В комплексе «Ile – TiO₂» аминогруппа взаимодействует с наночастицей, образуя водородные связи (рисунок 41b). Один водород аминогруппы образует водородную связь с расстоянием 1,70 Å, два других атома водорода образуют раздвоенные водородные связи и взаимодействуют с кислородом наночастицы с межмолекулярными расстояниями 1,73 Å, 2,22 Å и 1,84 Å, 1,73 Å. В комплексе «Val - TiO₂» аминокислота также взаимодействует с поверхностью через аминогруппу, но в этом случае валин ориентируется таким образом, что две водородные связи NH...O с контактными длинами 1,65 Å и 1,68 Å формируется (рисунок 41е). При этом образование комплекса «Ile — TiO2» с теоретической точки зрения более эффективно, чем образование комплекса «Val — TiO₂». Это подтверждается энергией комплексов, равной -849.64 кДж/моль для «Ile – TiO₂» и –819,90 кДж/моль для «Val – TiO₂». Сравнение структуры комплексов, а также сравнение полных энергий комплексов показало, что важным стабилизирующим взаимодействием является межмолекулярная водородная связь между аминогруппой и кислородом наночастицы. Также в комплексе «Val – TiO₂» образуется короткий контакт N...Ti между азотом аминокислоты и титаном наночастицы с межмолекулярным расстоянием 2,99 Å. Боковые цепи также взаимодействуют с поверхностью. В комплексе «Ile – TiO₂» боковая цепь взаимодействует с наночастицей с образованием коротких контактов CH...Ti (2,60 Å), CH...O (2,51 Å) и CO...Ti (2,93 Å) (рисунок 41с). В комплексе «Val – TiO₂» метиловый водород и кислород карбоксильной группы образуют короткие контакты с наночастицами титана с расстояниями CH...Ti 2,75 Å и CO...Ti 2,96 Å (рисунок 41f). Сравнение свободных энергий Гиббса показало, что адсорбция валина на анатазе более эффективна (-14,1 кДж/моль), чем изолейцина (-12.8)кДж/моль). Поэтому можно предположить, что эффективность адсорбции валина связана с N...Ti, образование которых более выгодно, чем множественные бифуркатные водородные связи.



Рисунок 41 – Межмолекулярные взаимодействия в комплексах «аминокислота – TiO₂» и «аминокислота – аминокислота»: изолейцин (a, b, c), валин (d, e, f)

Анализ термодинамических характеристик неполярных аминокислот показал, что комплексы с высокой полной энергией характеризуются минимальной свободной энергией Гиббса. Так, пролин ($\Delta G = -21.2 \text{ кДж/моль}$) более эффективно адсорбируется на TiO₂, чем глицин ($\Delta G = -16.6 \text{ кДж/моль}$). Комплекс «Met – TiO₂» $(\Delta G = -12.5 \text{ кДж/моль})$ значительно менее стабилен, чем «Pro – TiO₂» и «Gly – TiO₂». Моделирование показало, что во всех случаях димеры аминокислот образуются за счет взаимодействия водорода аминогруппы и кислорода карбоксильной группы. Анализ димерных структур показал, что в ряду Pro-Gly-Мет взаимодействие между аминокислотами усиливается. Это подтверждается энергией комплексов, равной 28 кДж/моль для Pro, -136 кДж/моль для Gly и -142,07 кДж/моль для Met. Димер пролина менее стабилен из-за влияния боковой цепи на водородную связь. Две молекулы пролина образуют две водородные связи с межмолекулярным расстоянием 2,03 Å и 2,03 Å (рисунок 42a). В этом случае

циклы нарушают взаимодействие. Дестабилизация димера приводит к увеличению адсорбции пролина на наночастице. Пролин, адсорбированный на наночастице, образует водородные связи с кислородом TiO₂ с межмолекулярными расстояниями 1,73 Å и 1,72 Å (рисунок 42b). Строение пролина и его расположение на поверхности наночастиц приводят к дополнительному связыванию в комплексе через водород пирролидина и кислород карбоксильной группы. Пирролидиновый водород взаимодействует с титаном наночастиц, образуя контакт CH...Ti с межмолекулярным расстоянием 2,62 Å, а кислород аминокислоты образует короткий контакт CO...Ti с титаном наночастиц с межмолекулярным расстоянием 2,97 Å. По сравнению с другими аминокислотами подвижность пролина в комплексе снижена. Большое количество межмолекулярных контактов приводит к увеличению точек адсорбционного контакта и, как следствие, к увеличению адсорбции.

Глицин, как и пролин, взаимодействует с аминокислотами в растворе, образуя две водородные связи с межмолекулярным расстоянием 2,08 Å (рисунок 42с). Энергия комплекса показывает, что глицин эффективно взаимодействует с наночастицами. Таким образом, все атомы водорода аминогрупп участвуют в межмолекулярных взаимодействиях, что значительно снижает энергию комплекса (рисунок 42d). Два атома водорода аминогрупп являются центрами бифуркатных взаимодействий. При этом образуются две бифуркатные водородные связи NH...O с кислородом наночастиц (расстояния 1,69 Å, 1,97 Å и 2,03 Å, 1,73 Å). Другая водородная связь образуется между оставшимся глициновым водородом и кислородом TiO₂ с расстоянием 1,71 Å. По сравнению с комплексом пролин–TiO₂ дополнительные контакты между глицином и наночастицей отсутствуют. В этом отношении подвижность глицина в комплексе больше, чем пролина, за счет возможного вращения относительно связи N–C. В результате адсорбция глицина меньше, чем адсорбция пролина.

97



Рисунок 42 – Межмолекулярные взаимодействия в комплексах «аминокислота – TiO₂» (b, d, f) и «аминокислота – аминокислота» (a, c, e): пролин (a, b), глицин (c, d), метионин (e, f)

Метионин образует более стабильные димеры, чем глицин и пролин, за счет образования четырех водородных связей с межмолекулярными расстояниями 2,24 Å, 2,16 Å и 2,23 Å, 2,17 Å (рисунок 42е). Боковые цепи удалены друг от друга и не участвуют во взаимодействии. Анализ полной энергии комплекса показывает, что взаимодействие метионина с наночастицей слабее, чем в случае глицина, за счет влияния боковой цепи аминокислоты в комплексе. Метионин, адсорбированный на TiO₂, ориентирован так, что в межмолекулярном связывании участвует только аминогруппа (рисунок 42f). При этом с поверхностью наночастицы образуются три водородные связи NH…O с межмолекулярным расстоянием 1,73 Å, 1,69 Å, 1,67 Å. Боковая цепь удалена от поверхности наночастицы и поэтому не участвует во

взаимодействии. Адсорбция метионина на TiO₂ менее эффективна, чем адсорбция пролина и глицина из-за отсутствия дополнительного взаимодействия между боковой цепью и наночастицей.

Для заряженных аминокислот: лизин, аргинин, аспарагиновая кислота, глутаминовая кислота определено, что структуры с максимальной полной энергией комплексов характеризуются низкой свободной энергией Гиббса. Таким образом, аргинин образует с наночастицей менее устойчивые комплексы, чем лизин, аспарагиновая кислота, глутаминовая кислота с теоретической точки зрения. При лучшие адсорбционные свойства. Комплекс с ЭТОМ аргинин проявляет аспарагиновой кислотой имеет минимальную полную энергию, что межмолекулярных взаимодействиях свидетельствует 0 сильных между аминокислотой и наночастицей, но свободная энергия Гиббса аспарагиновой кислоты выше, чем у аргинина. Адсорбция аминокислот усиливается в ряду Glu – Asp – Lys – Arg. Анализ структуры димеров аминокислот показал, что в ряду Asp-Glu-Lys-Arg взаимодействие между аминокислотами ослаблено.

Анализ свободной энергии Гиббса для полярных аминокислот: аспарагин, глютамин, серин, треонин показал, что серин лучше, чем глютамин, адсорбируется на TiO₂. Полная энергия комплексов показывает, что комплекс «Ser – TiO₂» менее стабилен, чем комплекс «Gln – TiO₂». Аспарагин менее эффективно адсорбируется на наночастице и обладает максимальной энергией комплекса. Комплекс аспарагина менее стабилен, чем комплекс треонина, с теоретической точки зрения. Треонин лучше адсорбируется на TiO₂, чем аспарагин. Комплекс глутамина менее стабилен, чем комплекс серина и треонина, с экспериментальной точки зрения.

Анализ термодинамических характеристик ароматических аминокислот показал, что комплексы с низкой полной энергией характеризуются минимальной свободной энергией Гиббса. Анализ структуры димеров аминокислот показал, что в ряду Phe – Trp – His взаимодействие между аминокислотами ослабевает. Это подтверждается полными энергиями димеров, которые для Phe составляют –146,94 кДж/моль, для Trp –38,20 кДж/моль, для His –91,75 кДж/моль.

Ароматические аминокислоты образуют множественные контакты c наночастицей. Как и прежде, важным взаимодействием, уменьшающим общую энергию, является водородная связь между альфа-аминогруппой и поверхностью. Сравнение структуры комплексов ароматических аминокислот, а также сравнение полных энергий комплексов показало, ЧТО важным стабилизирующим взаимодействием является контакт между ароматической системой И наночастицей.

Таким образом, на примере алифатических аминокислот показано, что важным структурообразующим взаимодействием является водородная связь между аминогруппой и кислородом поверхности. Степень участия аминогруппы в водородной связи влияет на общую энергию комплекса и адсорбцию алифатических аминокислот. Для полярных аминокислот, как и в случае алифатических аминокислот, важным взаимодействием в комплексе является водородная связь, а также взаимодействие О...Ті. Противоположная ситуация наблюдается для неполярных и заряженных аминокислот. Участие альфааминогруппы в водородной связи не является критичным при взаимодействии с наночастицей. В этих случаях адсорбция аминокислот увеличивается с увеличением точек контакта с наночастицами. Для ароматических аминокислот устойчивость комплексов как с экспериментальной, так и с теоретической точки зрения определяется образованием π ...Ті-взаимодействия между ароматической системой и поверхностью [221].

3.3.4. Моделирование комплексов «ТІО2 - дипептид»

Моделирование комплексов диоксида титана с дипептидными цвиттерионами и минимизация энергии по геометрическим параметрам проведены в рамках алгоритма MOPS. Комплексы «TiO₂ – H-дипептид» моделировались с учетом влияния воды, а комплексы «TiO₂ – D-дипептид» – с учетом влияния тяжелой воды. Моделирование комплексов «TiO₂ – дипептид» и расчет полных энергий проведены для цвиттер-ионных форм H-, D-дипептидов (таблица 9).

| дипептид | Е Н, кДж/моль | Е D, кДж/моль |
|----------|---------------|---------------|
| Ala-Pro | -25,65 | -31,98 |
| Ile-His | 20,20 | -11,42 |
| Leu-Ala | -92,97 | -126,12 |
| Met-Met | -67,13 | -92,06 |
| Phe-Ile | -89,86 | -71,09 |
| Thr-Leu | -56,08 | -98,04 |

Таблица 9 – Полная энергия комплекса «ТіО₂ – дипептид» в Н-форме (Е Н) и в Dформе (Е D)

Полная энергия комплексов диоксида титана с D-дипептидами ниже, чем с Hдипептидами. Это явление можно объяснить меньшей амплитудой колебаний связей с дейтерием, что обеспечивает меньшее отталкивание от наночастиц. Единственным исключением является «TiO₂ – Phe-Ile», в котором общая энергия комплекса с Н-дипептидом ниже, чем с D-дипептидом. В обеих средах адсорбция пептида на наночастицах происходит по аминогруппам с образованием двух коротких контактов N–H...O 1,66 Å и 1,68 Å для Н-дипептида и N–D...O 1,66 Å, и 1,64 Å для D-дипептида (рисунок 43), что должно приводить к более сильному связыванию дейтерированного дипептида. Однако в H-Phe-Ile водород дипептидной связи взаимодействует с ароматической системой фенилаланина, образуя контакт N–H... π 2.39 Å. Аналогичное взаимодействие N–D... π наблюдается в комплексе с D-Phe-Ile, но с более длинным ван-дер-ваальсовым расстоянием 3,01 Å. Также короткий контакт С-Н...О между углеводородным фрагментом изолейцина и двусвязным кислородом поверхности анатаза короче для гидрогенизированного (2,59 Å), чем для дейтерированного комплекса 2,72 Å. Внутримолекулярная стабилизация и контакты алифатического водорода с поверхностным кислородом заставляют гидрированный пептид сильнее координировать частицу, чем дейтерированный.



Рисунок 43 – Межмолекулярные взаимодействия в комплексе «Phe-Ile – TiO₂»: «TiO₂ – D-дипептид» (a), «TiO₂ Н-дипептид» (б)

Анализ свободной энергии Гиббса, представленной в [220,221], показал, что комплексы наночастиц с Ala-Pro, Phe-Ile, Thr-Leu более стабильны в D-форме, а с leu-ala, мет-мет в H-форме. Высокие свободные энергии Гиббса как в D-, так и в H-формах наблюдаются для «TiO₂ – Ile-His» и «TiO₂ – Leu-Ala». Моделирование и расчет полной энергии показали, что максимальной полной энергией обладает «TiO₂ – Ile-His», а наиболее стабильной является «TiO₂ – Leu-Ala».

Эллипсоидная форма дипептида Leu-Ala влияет на выбор сайта связывания. Н-дипептид ориентирован на сглаженную область наночастицы, так что протонированный амин, дипептидная связь и алифатические фрагменты связываются с поверхностью (рисунок 44). Протонированная аминогруппа образует водородные связи с кислородом наночастицы с расстояниями 1,66 Å (NH...O), 1,75 Å (NH...O) и 1,67 Å (NH...O). Два двусвязных атома кислорода диоксида титана образуют бифуркатные связи: в первом случае водородная связь H...O...H с аминогруппой 1,67 Å и NH амидной группы 2,39 Å, во втором случае связь NH...O...HC с аминогруппой (1,66 Å) и с CH алифатической боковой цепи (2,59 Å). Депротонированная карбоксильная группа образует ван-дер-ваальсов контакт OC(O)...O с двусвязным кислородом анатаза (3,26 Å), добавляя устойчивости комплексу.



Рисунок 44 – Модельная структура комплекса «H-Leu-Ala — TiO₂»

В отличие от H_2O , Leu-Ala в D_2O ориентирован на шероховатую поверхность. Аминогруппа дипептида образует дейтериевые связи N-D...О с двусвязными атомами кислорода наночастицы с межмолекулярными расстояниями 1,99 Å, 1,65 Å и 1,70 Å. В последнем контакте кислород TiO₂ является бифуркатным взаимодействует с амидной группой центром И И аминогруппой с межмолекулярными расстояниями N-D...O 1,70 Å и N-D...O 1,64 Å. Водороды алифатической боковой цепи лейцина и аланина образуют короткие контакты Ті...НС с расстояниями 2,99 Å и 2,70 Å соответственно. Карбоксильная группа дипептида ориентирована в сторону TiO₂, так что атомы титана взаимодействуют с углеродом на расстоянии 3,28 Å (рисунок 45). Таким образом, многочисленные межмолекулярные взаимодействия Leu-Ala с наночастицами стабилизируют комплекс и снижают его полную энергию.



Рисунок 45 – Модельная структура комплекса «D-Leu-Ala – TiO₂»

Энергия комплексов «TiO₂ – D-дипептид» связана с энергией комплексов «TiO₂ – D-дипептид» (рисунок 46). Соответствие полных энергий комплексов свидетельствует о том, что все дипептиды связываются с наночастицей по одному и тому же механизму, через аминогруппу.



 $E D = -24.56 + 1.07 \cdot E H R = 0.96$

Рисунок 46 – Соотношение полных энергий комплексов «TiO₂ – D-дипептид» и комплексов «TiO₂ – H-дипептид»

Таблица 10 – Энергия комплекса «TiO₂ – дипептид» в Н-форме (Е Н) и в D-форме (Е D)

| Е D (кДж/моль) | | | | | |
|-------------------------|--------|--------|------|--|--|
| ΔG , (кДж/моль) | а | b | R | | |
| ΔG_{273} | -14,94 | -0,097 | 0,87 | | |
| ΔG_{283} | -15,77 | -0,085 | 0,84 | | |
| ΔG_{293} | -16,83 | -0,067 | 0,75 | | |
| ΔG_{303} | -16,45 | -0,030 | 0,27 | | |
| ΔG_{313} | -19,90 | -0,055 | 0,42 | | |
| Е Н (кДж/моль) | | | | | |
| | а | b | R | | |
| ΔG_{273} | -11,40 | -0,073 | 0,96 | | |
| ΔG_{283} | -12,37 | -0,066 | 0,91 | | |
| ΔG_{293} | -12,95 | -0,039 | 0,88 | | |
| ΔG_{303} | -15,34 | -0,039 | 0,86 | | |
| ΔG_{313} | -15,93 | -0,034 | 0,94 | | |

Обнаружена корреляция между полной энергией комплексов (E H, E D) и свободной энергией Гиббса (ΔG) (рисунок 47). В зависимость хорошо вписывается большинство кроме «TiO₂ H-Leu-Ala». Образование комплексов, многочисленных сокращенных контактов между H-Leu-Ala и TiO₂ свидетельствует о снижении полной энергии комплекса. Зависимость свободной энергии Гиббса от полной энергии комплексов «TiO₂ – D-дипептид» описывается линейной функцией: y=a+bx, (a, b – параметры, x – полная энергия комплекса E D (кДж/моль)). Параметры и коэффициенты корреляции (R) для свободной энергии Гиббса при различных температурах представлены в таблице 10. Зависимость уменьшается при нагреве до 313,15 К, что, вероятно, связано с увеличением тепловых колебаний. При этом характер зависимости свободной энергии Гиббса от полной энергии не меняется, а это означает, что конформации дипептидов не меняются при повышении температуры (рисунок 47).



Рисунок 47 – Зависимости свободной энергии Гиббса комплексов от полной энергии: «D-дипептид TiO₂» (a), «Н-дипептид TiO₂» (б)



Рисунок 48 – Зависимость энтропии адсорбции от полной энергии комплекса: «TiO₂ – Н-дипептид» (а), зависимость свободной энергии Гиббса от доли доступного объема кислорода в D-комплексе (б)

Процесс адсорбции дипептидов управляется энтропией, что объясняет обратно пропорциональную корреляцию энергий, показанную на рисунке 48. Низкая энтропия при высокой общей энергии означает, что дипептиды будут скорее взаимодействовать друг с другом, чем адсорбироваться на наночастице. Свободная энергия Гиббса показывает, что образование стабильных димеров в поверхностном слое положительно влияет на адсорбцию.

Поскольку основным межмолекулярным взаимодействием в комплексах является водородная связь N–(X)...O (X = D, H), изменение атома-посредника должно влиять на термодинамические параметры. Установлено, что свободная энергия Гиббса комплексов «TiO₂ – D-дипептид» зависит от доли доступного объема кислорода в комплексе (V₀) (рисунок 48б), что свидетельствует о роли кислорода в связывании пептидов. Полученные зависимости имеют линейный характер: y1=c1+d1·Vo, (c1 и d1 – параметры, Vo – доля доступного объема кислорода в комплексе D).

Анализ комплексов «TiO₂ – H-дипептид» показал, что протонированные аминогруппы ориентируют дипептиды к поверхности анатаза. Депротонированная карбоксильная группа может частично взаимодействовать с поверхностью

(например, Leu-Ala, Thr-Leu), может быть отвернута от поверхности (Ile-His, Ala-Pro, Met-Met, Phe-Ile) или может образовывать водородные связи с молекулами второго адсорбционного слоя. Боковые цепи дипептидов также взаимодействуют с поверхностью наночастиц, что влияет на устойчивость комплексов.

Комплекс «TiO₂ – H-Ile-His» имеет максимальную полную энергию (20,20 кДж/моль) со следующими особенностями: аминогруппа ориентирована в бороздку наночастицы, алифатический хвост изолейцина расположен близко к поверхности, а имидазольный фрагмент отвернут от поверхности анатаза и не участвует во взаимодействии (рисунок 49).

Аминогруппа взаимодействует с атомами кислорода диоксида титана, образуя водородные связи NH...О с двусвязными атомами кислорода с межмолекулярными расстояниями 1,66 Å, 1,69 Å и с трехсвязным кислородом с межмолекулярными расстояниями 1,73 Å. Углеводородный фрагмент дипептида образует короткий контакт с титаном СН...Ті (2,68 Å). Несмотря на высокую полную энергию комплекса, этот комплекс характеризуется минимальной свободной энергией Гиббса минимальной энтропией И адсорбции. Межмолекулярные взаимодействия создают предпосылки для адсорбции дипептидов второго Открытые функциональные слоя. группы могут взаимодействовать с молекулами второго адсорбционного слоя, что снижает свободную энергию Гиббса.

Дейтерирование дипептида изменяет его конформацию и расположение молекулы на поверхности TiO₂, усиливая межмолекулярное взаимодействие. Основным межмолекулярным контактом по-прежнему является связь поверхностный кислород - аминогруппа. Аминогруппа образует дейтериевую связь ND...O с двусвязными атомами кислорода диоксида титана с межмолекулярными расстояниями 1,74 Å, 1,67 Å и трехсвязным кислородом с межмолекулярными расстояниями 1,68 Å. Дейтерий амидной связи образует дейтериевую связь с двусвязным кислородом диоксида титана с межмолекулярными расстояниями 1,68 Å. Дейтерий амидной связи образует дейтериевую связь с двусвязным кислородом диоксида титана с межмолекулярными расстоянием 1,72 Å.

имидазольным фрагментом дипептида (2,10 Å) придает комплексу устойчивость (рисунок 496) [201].



Рисунок 49 – Строение комплекса «TiO₂ – H-Ile-His» (а) и - комплекса «TiO₂ D-Ile-His» (б)

Установленные структурные особенности комплексов «TiO₂ – дипептид» показывают, что механизм адсорбции дипептида на поверхности анатаза сохраняется независимо от растворителя. Также установленная более высокая комплементарность наночастицам TiO₂ (рисунок 50) (большие значения CR2 зависимости [200]) показывает, что дипептиды адсорбируются в цвиттерионной форме.

Найдено, что зоны определяющие комплементарное поле различны для всех комплексов участвующих И зависят ОТ атомов, В межмолекулярных взаимодействиях. Кроме того, а-параметр уравнения для комплексов с цвиттерионным дипептидом коррелирует с экспериментальными значениями энергии Гиббса (рисунок 51) и может являться мерой сродства связывания дипептида с наночастицей.






 $\Delta G283 = 39.0635 - 13.024 \cdot a, R = -0.7058$

Рисунок 51 – Корреляция параметра а уравнения $fc = a - b \cdot sumRLRE$ с экспериментальными значениями энергии Гиббса

109

Показано, что принципы, используемые для моделирования, могут быть реализованы при построении сложных систем, а структуры комплексов, полученные в результате моделирования, могут быть использованы для изучения и прогноза их физико-химических свойств [220].

3.3.5. Прогноз физико-химических свойств наночастиц TiO₂

Важным параметром, влияющим на адсорбцию красителя на наночастицах TiO₂, является площадь поверхности (SA). Площадь поверхности исследуемых наночастиц уменьшается с увеличением диаметра (рисунок 52). Увеличение адсорбции красителя с увеличением размера и уменьшением площади поверхности можно объяснить развитой пористостью поверхности. Когда молекулы адсорбата попадают в поры, они взаимодействуют с внутренней поверхностью поры наночастиц, что приводит к увеличению адсорбции красителя. Таким образом, информация о наличии или отсутствии пор, о размере пор и их глубине может быть ключом к оценке адсорбции красителя на наночастицах. Определить структурные особенности поверхности наночастиц, используемых в солнечных элементах, достаточно сложно.



Рисунок 52 – Зависимость площади поверхности (SA) от диаметра (d)

наночастицы SA = 4967,11–71,37·d+0,67·d^{2,1}, R = 0,94

Один из способов оценки пористости – определение плотности структуры. Как правило, структуры с развитой поверхностью и глубокими порами характеризуются меньшей плотностью, и наоборот, структуры с гладкой поверхностью имеют более высокую плотность. В работе проведен расчет плотности всех рассмотренных наночастиц, используя модель MERA (рисунок 53). Анализ результатов показал, что плотность наночастиц увеличивается с увеличением диаметра.



Рисунок 53 – Зависимость плотности наночастиц от диаметра: ρ =0,48·d/(1+0,17·d), R = 0,94

Установлены наночастицы, имеющие одинаковы размеры, но разную плотность. Это связано с особенностями расположения туннелей в наночастицах, а также с количеством и размером пор. Вероятность получения наночастиц с характеристиками при одинаковом диаметре экспериментально разными подтверждена Ichijo и др. Авторы получили наночастицы одинакового размера, но с разной молекулярной массой. Используя молярную массу, выполнен расчет их плотности. В результате были получены разные плотности для наночастиц одинакового диаметра. Более того, рассчитанные плотности для модельных нанокластеров соответствуют экспериментальной плотности, полученной для наночастиц, которые были приготовлены со строгим контролем размера частиц с использованием сферического комплекса Pd₁₂L₂₄ в качестве эндо-шаблона. Так,

наночастица диаметром 2,2 ± 0,2 нм и молекулярной массой 10386 г/моль имеет значение плотности 2,29 г/мл (таблица 7). Плотность модельных наночастиц с аналогичной молярной массой 10071 г/моль и 11301 г/моль составляет 2.26 г/мл и 2,31 г/мл соответственно. Согласование плотностей наночастиц, полученных с помощью экспериментальных и теоретических методов, показывает, что наночастицы, полученные путем трансляции элементарных ячеек, могут использоваться для прогнозирования адсорбционных свойств различных систем.

Дальнейший анализ был основан на поиске дескрипторов [202, 203], описывающих поверхность наночастиц, для определения закономерностей между установленными параметрами и адсорбционной способностью наночастиц. Для каждой наночастицы рассчитано более 500 геометрических и квантово-химических дескрипторов. Дескрипторы рассчитывались с использованием модели MERA. Анализ полученных дескрипторов показал, что более крупные наночастицы энергетически более стабильны (Е), чем более мелкие наночастицы. Доступная для растворителя площадь поверхности наночастиц (SASA) и доступная площадь поверхности кислорода (SO) определены как наиболее важные характеристики, позволяющие определить адсорбционные свойства наночастицы (рисунок 54).



Рисунок 54 – Зависимость доступной для растворителя площади поверхности наночастицы (SASA) (слева), доступной для растворителя площади поверхности для кислорода (SO) (в центре), энергии наночастиц (E) (справа) от диаметра (d, Å) наночастиц

С увеличением диаметра наночастицы количество атомов кислорода на поверхности наночастицы увеличивается, т. е. увеличивается количество взаимодействия центров красителя N3 потенциальных С поверхностью наночастицы, что приводит к увеличению адсорбции красителя N3 на TiO₂. Полученные зависимости описываются квадратичной функцией с небольшим отклонением от неё. Отклонения можно объяснить тем, что доступная для красителя площадь поверхности определяется не только атомами кислорода, находящимися на поверхности комплекса, но и атомами кислорода, находящимися внутри объема кластеров, а именно в порах. Во всех остальных случаях отклонения параметров от кубических и квадратичных степеней определяются структурой наночастицы: разными размерами атомов кислорода и титана в структуре нанокластера, их соотношением, а также неровностью поверхности.

Полученные зависимости описываются степенной функцией. Коэффициенты a, b, c, e и корреляции R показаны в таблице 11. Связь описывается уравнением (28) $P = a + b \cdot d + c \cdot d^{e}$, (28)

где P – дескриптор, d – диаметр наночастиц, a, b, с и е – коэффициенты.

Таблица 11 – Значения a, b, c, е и коэффициенты корреляции R для дескрипторов

| Р | a | b | с | e | R |
|----------------------|---------|---------|------|------|-------|
| SASA, Å ² | 6788,57 | -709,28 | 6,37 | 2,52 | 0,996 |
| SO, Å ² | 4671,70 | -486,12 | 4,45 | 2,52 | 0,996 |

Полученные модели нелинейной регрессии позволили предсказать интересующие свойства, которые должны проявлять наночастицы TiO₂ больших размеров. На основе предложенных уравнений (28) были рассчитаны дескрипторы для частиц размером 9.8 нм, 10.7 нм, 15.3 нм, 18.9 нм, 22.5 нм. Полученные значения были использованы для анализа фотоэлектрических свойств наночастиц и характеристик адсорбции красителя (таблица 12) [165].

Таблица 12 – Значения плотности фототока короткого замыкания Jsc (мА/см²), эффективности преобразования энергии η (%), адсорбции красителя, площади поверхности (м²/г), молекулярной массы (г/моль) и расчетной плотности (г/мл) для наночастиц TiO₂

| Параметр | Размер наночастиц (нм) | | | | | | | |
|----------------------------------|------------------------|------|-------|-------|------|------|------|------|
| | 2,1 | 2,2 | 9,8 | 10,7 | 15,3 | 17,0 | 18,9 | 22,5 |
| Адсорбция красителя, | _ | _ | 20,8 | 22,4 | 29,9 | 44,5 | _ | 61,8 |
| (ммоль/кг) | | | | | | | | |
| Площадь поверхности, | _ | _ | 128,2 | 117,4 | 82,1 | 73,9 | _ | 55,8 |
| (M^2/Γ) | | | | | | | | |
| J_{sc} , (MA/cm ²) | _ | _ | 3,59 | 3,75 | 6,39 | - | 10,6 | 12,2 |
| η, (%) | _ | _ | 1,40 | 1,49 | 2,59 | - | 4,25 | 5,19 |
| Молекулярная масса, | 8777 | 1386 | - | — | _ | - | - | — |
| (г/моль) | | | | | | | | |
| Протность, (г/мл) | 2,22 | 2,29 | 2,68 | 2,61 | 2,31 | 2,22 | 2,14 | 2,0 |

3.3.6. Прогноз адсорбционных свойств наночастиц TiO2

Экспериментальные результаты показывают, что адсорбция красителя N3 увеличивается с увеличением размера наночастиц, а площадь поверхности уменьшается (таблица 13). Увеличение адсорбции красителя может быть связано со структурными особенностями поверхности наночастиц. Можно предположить, что если в наночастице есть глубокие поры, то это должно отразиться на плотности вещества, В работе проведен расчет плотности для наночастиц диаметром 9,8 нм, 10,7 нм, 15,3 нм, 18,9 нм, 22,5 нм. Обнаружено, что плотность наночастиц ниже плотности наночастиц, полученных путем трансляции элементарной ячейки анатаза, а также она ниже, чем плотность наночастиц, которые были приготовлены со строгим контролем размера частиц с использованием сферического комплекса $Pd_{12}L_{24}$ в качестве эндо-темплата (таблица 7). Причем с увеличением диаметра плотность уменьшается (рисунок 55).



Рисунок 55 – Зависимость плотности наночастиц от диаметра: $\rho = -1,87+11,08 \cdot d^{(-0,19)} R = 0,999999$

Можно предположить, что поверхность исследуемых наночастиц рыхлая, вероятно, с большим количеством глубоких пор, это приводит к увеличению адсорбции молекул красителя на поверхности. Пористость увеличивается с увеличением диаметра, но этого недостаточно для увеличения площади поверхности крупных наночастиц. Площадь поверхности увеличивает адсорбцию молекул, но не является ключевым фактором, влияющим на адсорбцию наночастиц. Адсорбция красителя N3 на TiO₂ может быть связана со свойствами самой наночастицы. Нелинейная оценка показала связь адсорбции красителя с дескрипторами. Обнаружено, что адсорбция красителя на поверхности наночастиц увеличивается с увеличением доступной площади поверхности кислорода (SO). По мере роста поверхности наночастицы количество контактных центров увеличивается. Это приводит к увеличению количества контактов краситель N3 – TiO₂. Графики полученных зависимостей представлены на рисунке 56.



Рисунок 56 – Зависимость адсорбции красителя от доступной для растворителя площади поверхности (SASA) и доступной для растворителя площади поверхности кислорода (SO)

3.3.7. Прогноз фотоэлектрических свойств наночастиц TiO2

С увеличением размера наночастиц изменяются не только адсорбция красителя, но и фотоэлектрические параметры (таблица 14). Для определения свойств наночастиц, влияющих на фотоэлектрические характеристики, была проанализирована взаимосвязь между дескрипторами и фотоэлектрическими параметрами. Было обнаружено, что наиболее заметные зависимости наблюдаются как для плотности фототока короткого замыкания (Jsc), так и для эффективности преобразования солнечной энергии (п%) с доступной для растворителя площадью поверхности наночастицы (рисунок 57а, с). Аналогичная зависимость Jsc и η от доступной для растворителя поверхности кислорода (рисунок 57 b, d). Было показано, что фотоэлектрические свойства (η (%) и Jsc (мА/см²)) увеличиваются с увеличением дескрипторов. В первой части графиков наблюдается максимальное увеличение фотоэлектрических параметров до тех пор, пока эффективность преобразования энергии не станет равной 4,25%, а плотность фототока короткого замыкания не станет равной 10,6 мА/см². Во второй части графика при увеличении дескрипторов рост фотоэлектрических параметров замедляется до тех пор, пока эффективность преобразования энергии не станет равной 5,19%, а плотность

фототока короткого замыкания не станет равной 12,2 мА/см². Затем кривые выходят в область насыщения.



Рисунок 57 – Плотность фототока короткого замыкания (Jsc): а) доступная для растворителя площадь поверхности наночастицы (SASA);

 b) доступная для растворителя площадь поверхности кислорода (SO).
 Эффективность преобразования энергии (η): c) доступная для растворителя площадь поверхности наночастицы (SASA); d) доступная для растворителя площадь поверхности кислорода (SO)

Полученные зависимости можно объяснить способностью наночастиц участвовать в межмолекулярных взаимодействиях. Можно предположить, что количество потенциальных центров межмолекулярного взаимодействия наночастиц увеличивается с увеличением дескрипторов SASA и SO. Это приводит к усилению взаимодействия красителя N3 с поверхностью наночастиц. Взаимодействия «краситель N3 – TiO₂» усиливают генерацию электронов и эффективный перенос заряда, что также влияет на рост фотоэлектрических характеристик. При дальнейшем увеличении дескрипторов количество незанятых атомов кислорода уменьшается, что приводит к замедлению роста η и Jsc. Тогда на поверхности наночастицы остаются только занятые атомы кислорода и наблюдается насыщение мономолекулярного слоя TiO₂. Коэффициенты k, l, m, n и коэффициенты корреляции показаны в таблице 13.

$$D1 = k + lP_1^m / (1 + P_1^n), \tag{29}$$

где D1 – адсорбция красителя (ммоль/кг), Jsc (мА/см²) или η (%); k, l, m, n – коэффициенты; P1 – дескриптор.

| | P_1 | k | l | т | n | R ₁ |
|---------------------------|----------------------|--------|---------|------|---------|-----------------------|
| Адсорбция | SASA, Å ² | 10,78 | 0,00058 | 0,78 | -0,0068 | 0,98 |
| красителя | | | | | | |
| (ммоль/кг) | | | | | | |
| | SO, Å ² | 10,86 | 0,00051 | 0,77 | -0,15 | 0,98 |
| Jsc (mA/cm ²) | SASA, Å ² | -1,19 | 0,0071 | 0,50 | -0,13 | 0,99 |
| | SO, Å ² | -1,27 | 0,011 | 0,49 | -0,088 | 0,99 |
| η (%) | SASA, Å ² | -0,058 | 0,00064 | 0,64 | 0,024 | 0,99 |
| | SO, Å ² | -0,62 | 0,00081 | 0,63 | 0,0020 | 0,99 |

Таблица 13 – Коэффициенты d, e, f, g и коэффициенты корреляции R1

Таким образом, показано, 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 обнаружено, что адсорбция красителя N3, плотность фототока короткого замыкания (Jsc) и эффективность преобразования энергии (η%) связаны с доступной для растворителя площадью поверхности наночастицы. Результаты могут быть использованы для создания наночастиц с желаемыми свойствами, архитектурой, морфологией поверхности, а также для прогнозирования адсорбции красителя и фотоэлектрических параметров для наночастиц различных размеров [165].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Моделирование структур комплексов 3-гидразоно-6-(3,5-диметилпиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразинов с солями металлов CuCl₂·2H₂O, Cu(CH₃COO)₂·H₂O, NiCl₂·6H₂O, MnCl₂·2H₂O и расчёт ИК-спектров показало хорошее согласие с данными ИКспектроскопии. Установлено, что расчетные колебательные характеристики смещаются относительно экспериментального спектра не более, чем на 40 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 TiO₂ различного диаметра, полученных методами темплантного синтеза.

4. Проведённое моделирование комплексов наночастиц анатаза с красителями, аминокислотами и дипептидами показало образование водородной связи между кислородами поверхности TiO₂ 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 TiO₂ 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 сенсибилизированных красителем солнечных элементов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Myers T.W. et al. Laser Initiation of Fe(II) Complexes of 4-Nitro-pyrazolyl Substituted Tetrazine Ligands. // Inorg. Chem. – 2017. – V. 56. – № 4. – P. 2297-2303.

2. Myers T.W. et al. Energetic Chromophores: Low-Energy Laser Initiation in Explosive Fe(II) Tetrazine Complexes. // J. Am. Chem. Soc. – 2016. – V. 138. – № 13. – P. 4685-4692.

3. Cong Z. et al. A series of guanidine salts of 3,6-bis-nitroguanyl-1,2,4,5-tetrazine: green nitrogen-rich gas-generating agent. // RSC Adv. – 2020. – V. 10. – № 60. – P. 36287-36294.

4. Savastano M. et al. Solid State and Solution Study on the Formation of Inorganic Anion Complexes with a Series of Tetrazine-Based Ligands. // Mol. – 2019. – V. 24. – P. 2247.
5. Clavier G., Audebert P. S -Tetrazines as building blocks for new functional molecules and molecular materials. // Chem. Rev. – 2010. – V. 110. – № 6. – P. 3299-3314.

6. Costentin C., Robert M., Savéant J.M. Concerted proton–electron transfers in the oxidation of phenols. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2010. – V. 12. – № 37. – P. 11179-11190.

7. Qing Z. et al. Tetrazines with hindered or electron withdrawing substituents: Synthesis, electrochemical and fluorescence properties. // J. Electroanal. Chem. – 2009. – V. 632. – № 1-2. – P. 39-44.

8. Gong Y.H. et al. Synthesis and Physical Chemistry of s-Tetrazines: Which Ones are Fluorescent and Why? // European J. Org. Chem. – 2009. – V. 2009. – № 35. – P. 6121-6128.

9. Audebert P. et al. First example of an electroactive polymer issued from an oligothiophene substituted tetrazine. // Electrochem. commun. – 2004. – V. 6. – № 2. – P. 144-147.

10. Audebert P. et al. Synthesis and Properties of New Tetrazines Substituted by Heteroatoms: Towards the World's Smallest Organic Fluorophores. // Chem. – A Eur. J. – 2005. – V. 11. – N_{2} 19. – P. 5667-5673.

11. Campos-Fernández C.S. et al. Anion template effect on the self-assembly and interconversion of metallacyclophanes. // J. Am. Chem. Soc. – 2005. – V. 127. – № 37. – P. 12909-12923.

12. Гришина М.А. и др. Моделирование комплексов производных 1,2,4,5-тетразина
с органическими аминами. // Журнал структурной химии. – 2006. – Т.47. – №6. – С.
1163.

13. Neese F. High-Level Spectroscopy, Quantum Chemistry, and Catalysis: Not just a Passing Fad. // Angew. Chemie Int. Ed. – 2017. – V. 56. – № 37. – P. 11003-11010.

14. Baumann K., Clerc J.T. Computer-assisted IR spectra prediction — linked similarity searches for structures and spectra. // Anal. Chim. Acta. – 1997. – V. 348. – № 1-3. – P. 327-343.

15. Costante J. et al. Absolute Configuration of Bromochlorofluoromethane from Experimental and Ab Initio Theoretical Vibrational Raman Optical Activity. // Angew. Chemie Int. Ed. – 1997. – V. 36. – N_{2} 8. – P. 885-887.

16. Haesler J. et al. Absolute configuration of chirally deuterated neopentane. // Nat. – 2007. – V. 446. – № 7135. – P. 526-529.

17. Beć K.B., Huck C.W. Breakthrough potential in near-infrared spectroscopy: Spectra simulation. A review of recent developments. // Front. Chem. – 2019. – V. 7. – P. 48.

18. Gabas F., Conte R., Ceotto M. Semiclassical Vibrational Spectroscopy of Biological Molecules Using Force Fields. // J. Chem. Theory Comput. – 2020. – V. 16. – № 6. – P. 3476-3485.

19. Raczyńska E.D., Duczmal K., Darowska M. Experimental (FT-IR) and theoretical (DFT-IR) studies of keto–enol tautomerism in pyruvic acid. // Vib. Spectrosc. – 2005. – V. $39. - N_{2} 1. - P. 37-45$.

20. Henschel H., Van Der Spoel D. An Intuitively Understandable Quality Measure for Theoretical Vibrational Spectra. // J. Phys. Chem. Lett. – 2020. – V. 11. – № 14. – P. 5471-5475.

21. Grishina M.A., Potemkin V.A. Capabilities of Structure Modeling for Azaheterocycles and the Comparison to Ftir Spectroscopy Data. // Bulletin of the South Ural State University. $-2018. - V. 10. - N_{2}1. - P. 25-26.$

22. Cherdantseva E. V. et al. Synthesis, structures, and magnetic properties of crystals of dinuclear copper(II) and cobalt(II) complexes with 3-(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)-6-R-1,2,4,5-tetrazines. // Russ. Chem. Bull. – 2010. – V. 59. – N_{2} 4. – P. 717-723.

23. Cherdantseva E. V. et al. On the composition of copper(II), cobalt(II), and nickel(II) complexes with some 3,6-disubstituted 1,2,4,5-tetrazines. // Russ. J. Gen. Chem. – 2010. – V. $80. - N_{\odot} 9. - P. 1860-1863.$

24. Bruce King R. Metal cluster topology. 1. Osmium carbonyl clusters. // Inorganica Chim. Acta. – 1986. – V. 116. – № 2. – P. 99-107.

25. Синицын. Н.М., Кунаев А.М. Металлургия осмия. Алма-Ата: Наука КазССР. – 1981. – С. 187.

26. Stephen D. Cramer and Bernard S. Covino J. ASM Handbook. Corrosion: Materials, 2005. 703 p.

27. Dykstra M.J., Reuss L.E. Specimen Preparation for Electron Microscopy. // Biol. Electron Microsc. – 2003. – P. 1-73.

28. Chadwick D., Goode J., Symposium on Role of the Sarcoplasmic Reticulum in Smooth Muscle. J. Wiley. – 2002. – P. 285.

29. Macdonell H.L. The Use of Hydrogen Fluoride in the Development of Latent Fingerprints Found on Glass Surfaces. // J. Crim. L. Criminol. Police Sci. – 1960. – V. 465. – P. 51.

30. Kinoshita T. et al. Enhancement of near-IR photoelectric conversion in dye-sensitized solar cells using an osmium sensitizer with strong spin-forbidden transition. // J. Phys. Chem. Lett. $-2012. - V. 3. - N_{\odot} 3. - P. 394-398.$

31. Swetha T., Reddy K.R., Singh S.P. Osmium polypyridyl complexes and their applications to dye-sensitized solar cells. // Chem. Rec. $-2015. - V. 15. - N \ge 2. - P. 457-474.$

32. O'Regan B., Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. // Nat. – 1991. – V. 353. – № 6346. – P. 737-740.

33. Nazeeruddin M.K. et al. Acid-Base Equilibria of (2,2'-Bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid)ruthenium(II) Complexes and the Effect of Protonation on Charge-Transfer Sensitization of Nanocrystalline Titania. // Inorg. Chem. Inorg Chem. – 1999. – V. 38. –

№ 26. – P. 6298-6305.

34. Nazeeruddin M.K. et al. Conversion of Light to Electricity by cis-X2Bis (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate) ruthenium (II) Charge-Transfer Sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on Nanocrystalline TiO₂ Electrodes. // J. Am. Chem. Soc. – 1993. – V. 115. – N_{2} 14. – P. 6382-6390.

35. Wang P. et al. Molecular-Scale Interface Engineering of TiO₂ Nanocrystals: Improve the Efficiency and Stability of Dye-Sensitized Solar Cells. // Adv. Mater. -2003. - V. 15. $- N_{2} 24. - P. 2101-2104.$

36. Chiba Y. et al. Dye-sensitized solar cells with conversion efficiency of 11.1%. // Japanese J. Appl. Physics. – 2006. – V. 45. – № 24–28. – P. 638.

37. Alebbi M. et al. The limiting role of iodide oxidation in cis-Os(dcb)2(CN)2/TiO₂ photoelectrochemical cells // J. Phys. Chem. B. – 1998. – V. 102. – N_{2} 39. – P. 7577-7581.

38. Heimer T.A., Bignozzi C.A., Meyer G.J. Molecular level photovoltaics: The electrooptical properties of metal cyanide complexes anchored to titanium dioxide. // J. Phys. Chem. – 1993. – V. 97. – № 46. – P. 11987-11994.

39. Han L. et al. High-efficiency dye-sensitized solar cell with a novel co-adsorbent. // Energy Environ. Sci. – 2012. – V. 5. – № 3. – P. 6057-6060.

40. Alebbi M. et al. The limiting role of iodide oxidation in cis-Os(dcb)₂(CN)₂/TiO₂ photoelectrochemical cells. // J. Phys. Chem. B. – 1998. – V. 102. – N_{2} 39. – P. 7577-7581.

41. Heimer T.A., Bignozzi C.A., Meyer G.J. Molecular level photovoltaics: The electrooptical properties of metal cyanide complexes anchored to titanium dioxide. // J. Phys. Chem. – 1993. – V. 97. – N_{2} 46. – P. 11987-11994.

42. Sauvé G. et al. Dye sensitization of nanocrystalline titanium dioxide with osmium and ruthenium polypyridyl complexes. // J. Phys. Chem. B. -2000. - V. 104. - N 29. - P. 6821-6836.

43. Kuciauskas D. et al. Transient absorption spectroscopy of ruthenium and osmium polypyridyl complexes adsorbed onto nanocrystalline TiO₂ photoelectrodes. // J. Phys. Chem. B. $-2002. - V. 106. - N_{\odot} 36. - P. 9347-9358.$

44. Sauvé G. et al. High quantum yield sensitization of nanocrystalline titanium dioxide photoelectrodes with cis-dicyanobis(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine)osmium(II) or tris(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine)osmium(II) complexes. // J. Phys. Chem. B. $-2000. - V. 104. - N_{2} 15. - P. 3488-3491.$

45. Altobello S. et al. Sensitization of nanocrystalline TiO_2 with black absorbers based on Os and Ru polypyridine complexes. // J. Am. Chem. Soc. – 2005. – V. 127. – Nº 44. – P. 15342-15343.

46. Tian H., Sun L. Organic Photovoltaics and Dye-Sensitized Solar Cells. // Compr. Inorg. Chem. II. – 2013. – V. 8. – P. 567-605.

47. Juwita R. et al. Osmium sensitizer with enhanced spin-orbit coupling for panchromatic dye-sensitized solar cells // J. Mater. Chem. A. $-2020. - V. 8. - N \ge 25. - P. 12361-12369.$

48. Adams R.D. Chemistry of triosmium carbonyl cluster compounds and its implications for catalysis. // Accounts of Chemical Research. – 1983. – V. 16. – № 2. – P. 67–72.

49. Sugimoto H. et al. An osmium(III)/osmium(V) redox couple generating OsV(O)(OH) center for cis -1,2-dihydroxylation of alkenes with H2O2: Os complex with a nitrogen-based tetradentate ligand. // J. Am. Chem. Soc. – 2012. – V. 134. – N_{2} 46. – P. 19270-19280.

50. Karthikeyan P. et al. Catalysis and mechanistic studies of ruthenium and osmium on synthesis of anthranilic acids. // Appl. Organomet. Chem. – 2011. – V. 25. – № 1. – P. 34-46.

51. Osypenko A. et al. Organometallic Chemistry of Anticancer Ruthenium and Osmium Complexes. // Comprehensive Organometallic Chemistry IV (Fourth Edition). – 2022. – V. 15. – P. 206-225.

52. Chan Y. Te, Tsai M.K. CO_2 reduction catalysis by tunable square-planar transitionmetal complexes: a theoretical investigation using nitrogen-substituted carbon nanotube models. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2017. – V. 19. – No 43. – P. 29068-29076.

53. Spendelow J.S., Wieckowski A. Noble metal decoration of single crystal platinum surfaces to create well-defined bimetallic electrocatalysts. // Phys. Chem. Chem. Phys. – $2004. - V. 6. - N \ge 22. - P. 5094-5118.$

54. Ede S.R., Nithiyanantham U., Kundu S. Enhanced catalytic and SERS activities of CTAB stabilized interconnected osmium nanoclusters. // Phys. Chem. Chem. Phys. – $2014. - V. 16. - N_{2} 41. - P. 22723-22734.$

55. Adams R.D., Captain B. Bimetallic cluster complexes: synthesis, structures and applications to catalysis. // Journal of Organometallic Chemistry. – 2004. – V. 689. – I. 24. –, P. 4521-4529.

56. Adams R.D., Trufan E. Ruthenium–tin cluster complexes and their applications as bimetallic nanoscale heterogeneous hydrogenation catalysts. // Royal Society. – 2010. – V. 368. – № 1915. – P. 1473-1493.

57. Buchwalter P., Rosé J., Braunstein P. Multimetallic Catalysis Based on Heterometallic Complexes and Clusters. // Chem. Rev. – 2014. – V. 115. – № 1. – P. 28-126.

58. Büchel G.E. et al. cis-Tetrachlorido-bis(indazole)osmium(IV) and its osmium(III) analogues: paving the way towards the cis-isomer of the ruthenium anticancer drugs KP1019 and/or NKP1339. // Dalt. Trans. – 2017. – V. 46. – N_{2} 35. – P. 11925-11941.

59. Konkankit C.C. et al. Anticancer activity of complexes of the third row transition metals, rhenium, osmium, and iridium. // Dalt. Trans. – 2018. – V. 47. – № 30. – P. 9934-9974.

60. Kien V.K., Weng K.L., Lim L.H.K. Osmium carbonyl clusters containing labile ligands hyperstabilize microtubules. // Chem. Res. Toxicol. – 2009. – V. 22. – № 6. – P. 1116-1122.

61. Kong K.V. et al. Osmium Carbonyl Clusters: A New Class of Apoptosis Inducing Agents. // ChemMedChem. – 2008. – V. 3. – № 8. – P. 1269-1275.

62. Kong J.W. et al. Group VIII Metal Carbonyl Cluster-Boronic Acid Conjugates: Cytotoxicity and Mode of Action Studies. // ACS Omega. – 2021. – V. 6. – № 43. – P. 29045-29053.

63. Kien V.K., Weng K.L., Lim L.H.K. Osmium carbonyl clusters containing labile ligands hyperstabilize microtubules. // Chem. Res. Toxicol. – 2009. – V. 22. – № 6. – P. 1116-1122.

64. Maillet A. et al. A novel Osmium-based compound targets the mitochondria and

triggers ROS-dependent apoptosis in colon carcinoma. // Cell Death Dis. – 2013. – V. 4. – № 6. – P. e653.

65. Lee H.Z.S. et al. Cytotoxic triosmium carbonyl clusters: A structure-activity relationship study // ChemMedChem. $-2014. - V. 9. - N_{2} 7. - P. 1453-1457.$

66. Afonin M.Y. et al. Transformation of Chlorohydrocarbons and Amines in the Coordination Sphere of $[(\mu \Box H)_2Os_3(CO)_{10}]$. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2017. – V. 2017. – No 24. – P. 3105-3114.

67. Wong J.S.Y., Wong W.T. Synthesis, structural characterization and reactivity of triosmium carbonyl clusters containing oxime ligands. // Royal Society of Chemistry. – $2002. - V. 26. - N_{2} 1. - P. 94-104.$

68. Savkov B., Maksakov V., Kuratieva N. H-D exchange in metal carbene complexes: Structure of cluster (l-H)(l-OCD₃)Os₃(CO)₉{C(CD₃NC₂H₈O}. // J. Mol. Struct. – 2015. – V. 1097. – P. 157-160.

69. Savkov B.Y. et al. Unusual Synthesis of Triosmium Carbene Clusters by Tandem Activation of Chlorohydrocarbons and Heterocyclic Amines. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2021. – V. 2021. – № 10. – P. 989-996.

70. Zorky P.M., Potekhin K.A., Dashevskaya E.E. The Influence of the Symmetry of Molecules on their Arrangement in Crystals. // Acta Chim. Hungarica – Model. Chem. – 1993. – V. 130. – P. 221-233.

71. Zorky P.M. Symmetry, pseudosymmetry and hypersymmetry of organic crystals. // J.
Mol. Struct. – 1996. – V. 374. – P. 9-28.

72. Tähtinen P. et al. Modeling NMR parameters by DFT methods as an aid to the conformational analysis of cis-fused 7a(8a)-methyl octa(hexa)hydrocyclopenta[d][1,3]oxazines and [3,1]benzoxazines. // J. Am. Chem. Soc. $-2003. - V. 125. - N_{\odot} 15. - P. 4609-4618.$

73. Pihlaja K. et al. Experimental and DFT 1H NMR study of conformational equilibria in trans-4',7-dihydroxyisoflavan-4-ol and trans-isoflavan-4-ol. // J. Org. Chem. – 2003. – V. 68. – № 18. – P. 6864-6869.

74. Matsumoto T. et al. Conformational analysis of cyclolinopeptides A and B. // Tetrahedron. – 2002. – V. 58. – № 25. – P. 5135-5140.

75. Maksakov V. et al. Synthesis of triosmium clusters with amino acid ligands : crystal structure of (MU -H)Os₃(MU -NHCH(CH₃)CO₂Et)(CO)_{10.} // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 1996. – V. 41. – N_{2} 1. – P. 59-65.

76. Maksakov V.A., Kirin V.P., Golovin A. V. Stereospecific coordination of L-hydroxyproline esters with triosmium clusters. // Izv. Akad. Nauk. Seriya Khimicheskaya. – 1995. – V. 44. – $N_{\rm P}$ 10. – P. 2021-2025.

77. Siss-Fink G. et al. Chiral modification of trinuclear ruthenium clusters with proline and cysteine derivatives. Synthesis, crystal structure, and catalytic properties of [(μ 2-H)Ru3(CO)10- (μ 2, η ²-OCNCH₂CH₂CH₂CH₂CHCH₂OCH₃)] and [(μ 2-H)Ru₃(CO)₉(μ 3, η ²-NCCH₂CH₂CHCH₂OCH₃)]. // J. Orgunometaflic Chem. – 1989. – V. 379. – P. 311-323.

78. Maloney A.G.P., Wood P.A., Parsons S. Intermolecular interaction energies in transition metal coordination compounds. // CrystEngComm. – 2015. – V. 17. – № 48. – P. 9300-9310.

79. Mahmudov K.T. et al. Noncovalent Interactions at Lanthanide Complexes. // Chemistry. – 2021. – V. 27. – P.14370-14389.

80. Nazeeruddin M.K. et al. Conversion of Light to Electricity by cis-X2Bis (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate) ruthenium (II) Charge-Transfer Sensitizers (X = Cl–, Br–, I–, CN–, and SCN–) on Nanocrystalline TiO₂ Electrodes. // J. Am. Chem. Soc. – 1993. – V. 115. – P. 6382-6390.

81. Shakir S. et al. Fabrication of un-doped and magnesium doped TiO_2 films by aerosol assisted chemical vapor deposition for dye sensitized solar cells. // J. Alloys Compd. – 2008. – V. 737. – P. 740-747.

82. Kakiage K. et al. Highly-efficient dye-sensitized solar cells with collaborative sensitization by silyl-anchor and carboxy-anchor dyes. // Chem. Commun. -2015. - V. 51. - P. 15894-15897.

Nazeeruddin M.K. et al. Combined experimental and DFT-TDDFT computational study of photoelectrochemical cell ruthenium sensitizers. // J. Am. Chem. Soc. – 2005. – V. 127. – P. 16835-16847.

84. Yella A. et al. Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency. // Science. -2011. - V.334 - P.629-634.

85. Jo M.S. et al. Improving of the photovoltaic characteristics of dye-sensitized solar cells using a photoelectrode with electrospun porous TiO_2 nanofibers. // Nanomaterials. -2019. - V. 9. - P. 95.

86. Joly D. et al. Metal-free organic sensitizers with narrow absorption in the visible for solar cells exceeding 10% efficiency. // Energy Environ. Sci. – 2015. – V.8. – P. 2010-2018.

87. Selopal G.S. et al. Metal-free organic dyes for TiO₂ and ZnO dye-sensitized solar cells. // Sci. Reports. -2016. -V. 6. -N 1. -P. 1-12.

88. Hwang S. et al. A highly efficient organic sensitizer for dye-sensitized solar cells. //
Chem. Commun. – 2007. – № 46. – P. 4887-4889.

89. Chai Q. et al. Rational molecular engineering of cyclopentadithiophene-bridged D-A- π -A sensitizers combining high photovoltaic efficiency with rapid dye adsorption. // Sci. Reports. – 2015. – V. 5. – Nº 1. – P. 1-11.

90. Hagfeldt A. et al. Dye-sensitized solar cells. // Chem. Rev. – 2010. – V.110. – P. 6595-6663.

91. Park N.G., Grätzel M., Miyasaka T. Organic-inorganic halide perovskite photovoltaics: From fundamentals to device architectures / N.-G. Park, M. Gratzel, T. Miyasaka. // Springer, Cham, Switzerland. 2016. – 366 p.

92. McEvoy A.J. Solar Cells Materials, Manufacture and Operation. / A. McEvoy, L. Castaner, T. Markvart. // Second Ed. Elsevier. 2013. – 556 p.

93. Yong X., Schoonen M.A.A. The absolute energy positions of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals. // Am. Mineral. Mineralogical Society of America. $-2000. - V. 85. - N_{2} 3-4. - P. 543-556.$

94. Edoff M. Thin Film Solar Cells: Research in an Industrial Perspective. // AMBIO. – 2012. – V. 41. – № 2. – P. 112-118.

95. Feldt S.M. et al. Design of organic dyes and cobalt polypyridine redox mediators for high-efficiency dye-sensitized solar cells. // J. Am. Chem. Soc. – 2010. – V. 132. – № 46. – P. 16714-16724.

96. Polander L.E. et al. Towards Compatibility between Ruthenium Sensitizers and Cobalt Electrolytes in Dye-Sensitized Solar Cells. // Angewandte Chemie International

Edition. - 2013. - V. 52. - P. 8731-8735.

97. Nazeeruddin M.K., Baranoff E., Grätzel M. Dye-sensitized solar cells: A brief overview. // Sol. Energy. – 2011. – V.85. – P. 1172-1178.

98. Carella A., Borbone F., Centore R. Research progress on photosensitizers for DSSC.
// Frontiers in Chemistry. - 2018. - V.6. - P. 481.

99. Yu Q. et al. High-efficiency dye-sensitized solar cells: The influence of lithium ions on exciton dissociation, charge recombination, and surface states. // ACS Nano. – 2010.
– V.4. – P. 6032-6038.

100. Gabrielsson E. et al. Convergent/divergent synthesis of a linker-varied series of dyes for dye-sensitized solar cells based on the D35 donor. // Adv. Energy Mater. -2013. - V.3. - P. 1647-1656.

101. Joly D. et al. A robust organic dye for dye sensitized solar cells based on iodine/iodide electrolytes combining high efficiency and outstanding stability. // Sci. Rep. -2014. - V.4. - P.4033.

102. Wen P., Han Y., Zhao W. Influence of TiO 2 nanocrystals fabricating dye-sensitized solar cell on the absorption spectra of N719 sensitizer. // Int. J. Photoenergy. – 2012. – V.2012. – P. 7.

103. Grant C.D. et al. Characterization of nanocrystalline and thin film TiO_2 solar cells with poly(3-undecyl-2,2'-bithiophene) as a sensitizer and hole conductor. // J. Electroanal. Chem. – 2002. – V.522. – P. 40-48.

104. Bai Y. et al. Titanium dioxide nanomaterials for photovoltaic applications. // Chemical Reviews. – 2014. – V.114. – P. 10095-10130.

105. Zhang Y. et al. Preparation of dye-sensitized solar cells with high photocurrent and photovoltage by using mesoporous titanium dioxide particles as photoanode material. // Nano Res. -2015. - V.8. - P. 3830-3841.

106. Deb S.K. Dye-sensitized TiO₂ thin-film solar cell research at the national renewable energy laboratory (NREL). // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. -2005. -V.88. -P. 1-10.

107. Tachibana Y. et al. Quantitative analysis of light-harvesting efficiency and electrontransfer yield in ruthenium-dye-sensitized nanocrystalline TiO_2 solar cells. // Chem. Mater. - 2002. - V.16. - P. 2527-2535. 108. Ali F.H., Alwan D.B. Effect of particle size of TiO_2 and additive materials to improve dye sensitized solar cells efficiency. // Journal of Physics: Conference Series. – 2018. – P. 1003.

109. Jeng M.J. et al. Particle size effects of TiO_2 layers on the solar efficiency of dyesensitized solar cells. // Int. J. Photoenergy. – 2013. – V.2013. – P. 9.

110. Chou T.P. et al. Titania particle size effect on the overall performance of dyesensitized solar cells. // J. Phys. Chem. C. -2007. - V.111. - P. 6296-6302.

111. Ichijo T., Sato S., Fujita M. Size-, mass-, and density-controlled preparation of TiO_2 nanoparticles in a spherical coordination template. // J. Am. Chem. Soc. – 2013. – V.135. – P. 6786-6789.

112. Schiffmann F. et al. Protonation-dependent binding of ruthenium bipyridyl complexes to the anatase(101) surface. // J. Phys. Chem. C. – 2010. – V.114. – P. 8398-8404.

113. Vorontsov A. V. Cluster models of photocatalytic anatase TiO_2 nanoparticles and their computational characterization. // Catal. Today. – 2015. – V.252. – P. 168-176.

114. Selli D., Fazio G., Di Valentin C. Using density functional theory to model realistic TiO₂ nanoparticles, their photoactivation and interaction with water. // Catalysts. -2017. -V.7. -P.357.

115. Selli D., Fazio G., Di Valentin C. Modelling realistic TiO₂ nanospheres: A benchmark study of SCC-DFTB against hybrid DFT. // J. Chem. Phys. – 2017. – V.147. – P. 164701.

116. Abbasi A., Sardroodi J.J. Van der Waals corrected DFT study on the adsorption behaviors of TiO_2 anatase nanoparticles as potential molecule sensor for thiophene detection. // J. Water Environ. Nanotechnol. – 2017. – V.2. – P. 52 – 65.

117. Agosta L. et al. Water driven adsorption of amino acids on the (101) anatase TiO_2 surface: An ab initio study. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2015. – V.17. – P. 1556-1561. 118. Pantaleone S., Rimola A., Sodupe M. Canonical, Deprotonated, or Zwitterionic? A Computational Study on Amino Acid Interaction with the TiO_2 (101) Anatase Surface. // J. Phys. Chem. C. – 2017. – V.121. – P. 14156-14165. 119. Tahay P. et al. Interrelationship between TiO_2 nanoparticle size and kind/size of dyes in the mechanism and conversion efficiency of dye sensitized solar cells. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2017. – V.19 – P. 11187-11196.

120. Li X.Y. et al. A comparative study of porphyrin dye sensitizers YD2-o-C8, SM315 and SM371 for solar cells: the electronic structures and excitation-related properties. // Eur. Phys. J. -2016. - V. 70. - N $_{2}$ 10. - P. 1-10.

121. Urbani M. et al. Meso-substituted porphyrins for dye-sensitized solar cells. // Chem. Rev. $-2014. - V. 114. - N_{2} 24. - P. 12330-12396.$

122. Yu Q. et al. High-efficiency dye-sensitized solar cells: The influence of lithium ions on exciton dissociation, charge recombination, and surface states. // ACS Nano. – 2010. V. 4. – N_{2} 10. – P. 6032-6038.

123. Burschka J. et al. Tris(2-(1 H -pyrazol-1-yl)pyridine)cobalt(III) as p-type dopant for organic semiconductors and its application in highly efficient solid-state dye-sensitized solar cells. // J. Am. Chem. Soc. $-2011. - V. 133. - N \cdot 45. - P. 18042-18045.$

124. De Angelis F. et al. Modeling ruthenium-dye-sensitized TiO 2 surfaces exposing the (001) or (101) faces: A first-principles investigation. // J. Phys. Chem. C. -2012. - V.116. $-N_{2}$ 34. -P. 18124-18131.

125. Xu B. et al. Integrated Design of Organic Hole Transport Materials for Efficient Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. // Adv. Energy Mater. – 2015. – V. 5. – № 3. – P. 1401185.

126. Tsao H.N. et al. Influence of the interfacial charge-transfer resistance at the counter electrode in dye-sensitized solar cells employing cobalt redox shuttles. // Energy Environ. Sci. $-2011. - V. 4. - N_{\rm P} 12. - P. 4921-4924.$

127. Tsao H.N. et al. Cyclopentadithiophene Bridged Donor–Acceptor Dyes Achieve High Power Conversion Efficiencies in Dye-Sensitized Solar Cells Based on the tris-Cobalt Bipyridine Redox Couple. // ChemSusChem. – 2011. – V. 4. – \mathbb{N}_{2} 5. – P. 591-594. 128. Mathew S. et al. Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. // Nat. Chem. – 2014. – V. 6. – \mathbb{N}_{2} 3. – P. 242-247.

129. Wang Z.S. et al. Thiophene-functionalized coumarin dye for efficient dye-sensitized

solar cells: Electron lifetime improved by coadsorption of deoxycholic acid. // J. Phys. Chem. C. $-2007. - V. 111. - N_{2} 19. - P. 7224-7230.$

130. Xie Y. et al. Unprecedentedly targeted customization of molecular energy levels with auxiliary-groups in organic solar cell sensitizers. // Chem. Sci. – 2015. – V. 7. – N_{2} 1. – P. 544-549.

131. Grisorio R. et al. Enhancing Dye-Sensitized Solar Cell Performances by Molecular Engineering: Highly Efficient π -Extended Organic Sensitizers. // ChemSusChem. – 2014. – V. 7. – No 9. – P. 2659-2669.

132. Zhu W. et al. Organic D-A- π -A Solar Cell Sensitizers with Improved Stability and Spectral Response. // Adv. Funct. Mater. – 2011. – V. 21. – Nº 4. – P. 756-763.

133. Ito S. et al. High-conversion-efficiency organic dye-sensitized solar cells with a novel indoline dye. // Chem. Commun. $-2008. - N_{\odot} 41. - P. 5194-5196.$

134. Kang X. et al. Effect of molecular structure perturbations on the performance of the D-A- π -A dye sensitized solar cells. // Chem. Mater. – 2014. – V. 26. – No 15. – P. 4486-4493.

135. Wu Y. et al. Hexylthiophene-Featured D–A– π –A Structural Indoline Chromophores for Coadsorbent-Free and Panchromatic Dye-Sensitized Solar Cells. // Adv. Energy Mater. – 2012. – V. 2. – No 1. – P. 149-156.

136. Mao J. et al. Molecular engineering of D-A- π -A dyes with 2-(1,1-dicyanomethylene)rhodanine as an electron-accepting and anchoring group for dye-sensitized solar cells. // Electrochimica Acta. – 2015. – V.179. – P. 179-186.

137. Shklover V. et al. Structure of Nanocrystalline TiO₂ Powders and Precursor to Their Highly Efficient Photosensitizer. // Chem. Mater. – 1997. – V. 9. – № 2. – P. 430-439.

138. De Angelis F. et al. Time-dependent density functional theory investigations on the excited states of Ru(II)-dye-sensitized TiO2 nanoparticles: The role of sensitizer protonation. // J. Am. Chem. Soc. $-2007. - V. 129. - N_{2} 46. - P. 14156-14157.$

139. Cao Y. et al. Modulating the assembly of organic dye molecules on titania nanocrystals via alkyl chain elongation for efficient mesoscopic cobalt solar cells. // Phys. Chem. Chem. Phys. -2012. -V. 14. -N 23. -P. 8282-8286.

140. Cai N. et al. Organic dye-sensitized solar cells with a cobalt redox couple: influences of π -linker rigidification and dye-bath solvent selection. // Energy Environ. Sci. – 2012. – V. 6. – No 1. – P. 139-147.

141. Roddick-Lanzilotta A.D., McQuillan A.J. An in Situ Infrared Spectroscopic Investigation of Lysine Peptide and Polylysine Adsorption to TiO_2 from Aqueous Solutions/ // J. Colloid Interface Sci. – 1999. – V. 217. – No 1. – P. 194-202.

142. Okazaki S., Aoki T., Tani K. The Adsorption of Basic α-Amino Acids in an Aqueous Solution by Titanium(IV) Oxide. // The Chemical Society of Japan. – 2006. – V. 54. – № 6. – P. 1595-1599.

143. Pászti Z., Guczi L. Amino acid adsorption on hydrophilic TiO₂: A sum frequency generation vibrational spectroscopy study. // Vib. Spectrosc. – 2009. – V. 50. – № 1. – P. 48–56.

144. Schmidt M., Steinemann S.G. XPS studies of amino acids adsorbed on titanium dioxide surfaces. // Fresenius' J. Anal. Chem. – 1991. – V. 341. – № 5. – P. 412-415.

145. Ataman E. et al. Adsorption of L-cysteine on rutile TiO₂(110). // Surf. Sci. – 2011.
- V. 605. – № 1–2. – P. 179-186.

146. Giacomelli C.E., Avena M.J., De Pauli C.P. Aspartic Acid Adsorption onto TiO_2 Particles Surface. Experimental Data and Model Calculations. // Langmuir. – 1995. – V. $11. - N_2 9. - P. 3483-3490.$

147. Langel W., Menken L. Simulation of the interface between titanium oxide and amino acids in solution by first principles MD. // Surf. Sci. – 2003. – V. 538. – No 1–2. – P. 1-9. 148. Sultan A.M., Hughes Z.E., Walsh T.R. Binding affinities of amino acid analogues at the charged aqueous titania interface: Implications for titania-binding peptides. // Langmuir. – 2014. – V. 30. – No 44. – P. 13321-13329.

149. Li W., Kotsis K., Manzhos S. Comparative density functional theory and density functional tight binding study of arginine and arginine-rich cell penetrating peptide TAT adsorption on anatase TiO_{2.} // Phys. Chem. Chem. Phys. - 2016. - V. 18. - N 29. - P. 19902-19917.

150. Pantaleone S., Rimola A., Sodupe M. Canonical, Deprotonated, or Zwitterionic? A Computational Study on Amino Acid Interaction with the TiO_2 (101) Anatase Surface. //

J. Phys. Chem. C. - 2017. - V.121. - P. 14156-14165.

151. Mudunkotuwa I.A., Grassian V.H. Histidine adsorption on TiO_2 nanoparticles: An integrated spectroscopic, thermodynamic, and molecular-based approach toward understanding nano-bio interactions. // Langmuir. – 2014. – V. 30. – No 29. – P. 8751-8760.

152. Szieberth D., Ferrari A.M., Dong X. Adsorption of glycine on the anatase (101) surface: an ab initio study. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2010. – V. 12. – № 36. – P. 11033-11040.

153. Muir J.M.R., Idriss H. Computational study of cysteine interaction with the rutile TiO_2 (110) surface. // Surf. Sci. – 2013. – V. 617. – P. 60-67.

154. Guo Y.N. et al. DFT study of the adsorption of aspartic acid on pure, N-Doped, and Ca-Doped rutile (110) surfaces. // J. Phys. Chem. C. $-2011 - V. 115 - N \ge 38 - P. 18572 - 18581$.

155. Szieberth D., Maria Ferrari A., Dong X. Adsorption of Glycine on the Anatase (101) Surface: An Ab Initio Study. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2010. – V. 12. – P. 11033.

156. Koch R. et al. Arginine interactions with anatase TiO2 (100) surface and the perturbation of 49 Ti NMR chemical shifts-a DFT investigation: relevance to Renu-Seeram bio solar cell. // J Mol Model. -2011. - 17. - P. 1467-72.

157. Wang Q. et al. Computer simulation of biomolecule–biomaterial interactions at surfaces and interfaces. // Biomed. Mater. – 2015. – V. 10. – N_{2} 3. – P. 032001.

158. Pantaleone S. et al. When the Surface Matters: Prebiotic Peptide-Bond Formation on the TiO₂ (101) Anatase Surface through Periodic DFT-D2 Simulations. // Chem. – A Eur. J. – 2018. – V. 24. – Nº 61. – P. 16292-16301.

159. Carravetta V., Monti S. Peptide-TiO₂ Surface Interaction in Solution by Ab Initio and Molecular Dynamics Simulations. // J. Phys. Chem. B. -2006. -110. -12. -P. 6160-6169.

160. Zhang H.-P. et al. Molecular dynamics simulation of RGD peptide adsorption on titanium oxide surfaces. // J Mater Sci Mater Med. – 2008. – V. 19. – P. 3437-41.

161. Muir J.M.R., Costa D., Idriss H. DFT computational study of the RGD peptide interaction with the rutile TiO₂ (110) surface. // Surface Sci. -2014. -V. 624. -P. 8–14.

162. Brandt E.G., Lyubartsev A.P. Molecular Dynamics Simulations of Adsorption of Amino Acid Side Chain Analogues and a Titanium Binding Peptide on the TiO₂ (100) Surface. // J. Phys. Chem. C. – 2015. – V. 119. – N_{2} 32. – P. 18126–18139.

163. Hong-Ping Z. et al. Effects of aqueous environment and surface defects on Arg-Gly-Asp peptide adsorption on titanium oxide surfaces investigated by molecular dynamics simulation. // J. Biomed. Mater. Res. A. -2011. - V. 96. - N 2. - P. 466-476.

164. Zhang H.P. et al. Effects of O-deficiency on the interaction between rutile and Arg:
A density functional theory study. // Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures. –
2014. – V. 61. – P. 83-89.

165. Palko N., Potemkin V., Grishina M. Theoretical study of the surface structure of anatase nanoparticles: effect on dye adsorption and photovoltaic properties. // New J. Chem. $-2020. - V.44. - N_{2}40. - P.17267-17276.$

166. Zhou D. et al. Influence of Material Properties on TiO₂ Nanoparticle Agglomeration.
// PLoS One. – 2013. – V. 8. – № 11. – P. 81239.

167. Pettibone J.M. et al. Adsorption of organic acids on TiO₂ nanoparticles: Effects of pH, nanoparticle size, and nanoparticle aggregation. // Langmuir. $-2008. - V. 24. - N_{\odot}$ 13. - P. 6659-6667.

168. Pantaleone S. et al. When the Surface Matters: Prebiotic Peptide-Bond Formation on the TiO₂ (101) Anatase Surface through Periodic DFT-D2 Simulations. // Chem. – A Eur. J. – 2018. – V. 24. – N_{2} 61. – P. 16292-16301.

169. Hebenstreit W. et al. Scanning tunneling microscopy investigation of the TiO_2 anatase (101) surface. // Phys. Rev. B. – 2000. – V. 62. – I. 24. – P. 16334-16336.

170. Lin Y. et al. Characterization of TiO₂ nanocrystalline thin film by scanning tunneling microscopy and scanning tunneling spectroscopy. // Appl. Surf. Sci. – 1999. – V.143. – I. 1–4. – P. 169-173.

171. Wang S. et al. An Increase in Conversion Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells using Bamboo-Type TiO₂ Nanotube Arrays. // Electrochim. Acta. – 2014. – V. 116. – P. 26-30.

172. Korina E. et al. Study of short peptide adsorption on solution dispersed inorganic nanoparticles using depletion method. // Journal of Visualized Experiments. – 2020. –№

158.

173. Warshel A., Levitt M. Theoretical studies of enzymic reactions: Dielectric, electrostatic and steric stabilization of the carbonium ion in the reaction of lysozyme. // J. Mol. Biol. – 1976. – V. 103. – N_{2} 2. – P. 227-249.

174. Allinger N.L. et al. Molecular mechanics (MM3) calculations on aldehydes and ketones. // J. Am. Chem. Soc. – 1991. – V. 113. – № 12. – P. 4505-4517.

175. Allinger N.L., Rahman M., Lii J.-H. ChemInform Abstract: A Molecular Mechanics Force Field (MM3) for Alcohols and Ethers. // ChemInform. – 1991. – V. 22. – № 6. – P.8293-8307.

176. Profeta S., Allinger N.L. Molecular mechanics calculations on aliphatic amines. // Journal of the American Chemical Society. – 1985. – V. 107. – № 7. – P. 1907-1918.

177. Lii J.H., Allinger N.L. Molecular Mechanics. The MM3 Force Field for Hydrocarbons. 2. Vibrational Frequencies and Thermodynamics. // Journal of the American Chemical Society. – 1989. – V. 111 – P. 8566-8575.

178. Cui W., Li F., Allinger N.L. Simulation of Conformational Dynamics with the MM3 Force Field: The Pseudorotation of Cyclopentane. // Journal of the American Chemical Society. – 1993. – V. 115 – P. 2943-2951.

179. Allinger N.L., Yan L. Molecular mechanics (MM3). Calculations of furan, vinyl ethers, and related compounds. // Journal of the American Chemical Society. – 1993. – V. 115. – P.11918-11925.

180. Palko N. et al. Electron Density Analysis of SARS-CoV-2 RNA-Dependent RNA Polymerase Complexes. // Molecules. – 2021. – V. 26. – I. 13. – P. 3960.

181. Potemkin V.A., Grishina M.A. A new paradigm for pattern recognition of drugs. // Journal of Computer-Aided Molecular Design. $-2008. - V. 22. - N_{2} 6-7. - P. 489-505.$

182. Kandagalla S. et al. Complementarity principle in terms of electron density for the study of EGFR complexes. // Future Med. Chem. – 2021. – 13. – P. 863-875.

183. Grishina M.A., Potemkin V.A. Topological Analysis of Electron Density in Large Biomolecular Systems. // Curr. Drug Discov. Technol. – 2019. – V. 16. – № 4. – P. 437-448.

184. Grishina M. et al. Theoretical investigation of electron structure and surface

morphology of titanium dioxide anatase nano-particles. // Comput. Theor. Chem. – 2016. – V. 1091. – P. 122-136.

185. Salmina E., Grishina M.A., Potemkin V.A. An approximation of the Cioslowski-Mixon bond order indexes using the AlteQ approach. // J. Comput. Aided. Mol. Des. – $2013. - V. 27. - N_{2} 9. - P. 793-805.$

186. Potemkin V., Palko N., Grishina M. Quantum theory of atoms in molecules for photovoltaics. // Sol. Energy. – 2019. – V. 190. – P. 475-487.

187. Rimac H., Grishina M.A., Potemkin V.A. Electron density analysis of CDK complexes using the AlteQ method. // Future Med. Chem. $-2020. - V. 12. - N \ge 15. - P.$ 1387-1397.

188. Rimac H., Grishina M., Potemkin V. Use of the Complementarity Principle in Docking Procedures: A New Approach for Evaluating the Correctness of Binding Poses. // J. Chem. Inf. Model. -2021. - V. 61. - P. 61.

189. Bohr N. On the notions of causality and complementarity. // Dialectica. John Wiley & Sons, Ltd. – 1948. – V. 2. – № 3–4. – P. 312-319.

190. Bohr N. Atomic Theory and the Description of Nature. // Cambridge University Press, Cambridge. – 1934. – P. 1885-1962.

191. Weyl H. Quantenmechanik und Gruppentheorie. // Z. Physik. – 1927. – V.46. – P.1–
46.

192. Kennard E.H. Zur Quantenmechanik einfacher Bewegungstypen. // Zeitschrift für Phys. – 1927. – V. 44. – № 4–5. – P. 326-352.

193. Heisenberg W. Über den anschaulichen Inhalt der quantentheoretischen Kinematik und Mechanik. // Zeitschrift für Phys. – 1927. – V. 43. – № 3–4. – P. 172-198.

194. Ehrlich P. On Immunity with Special Reference to Cell Life. // Proceedings of the Royal Society of London. – 1900. – V. 66. – P. 424-433.

195. Matta C.F., Arabi A.A. Electron-density descriptors as predictors in quantitative structure-activity/property relationships and drug design. // Future Med Chem. $-2011. - V. 3. - N_{2} 8. - P. 969-994.$

196. Matta C.F., Arabi A.A., Weaver D.F. The bioisosteric similarity of the tetrazole and carboxylate anions: Clues from the topologies of the electrostatic potential and of the

electron density. // Eur. J. Med. Chem. - 2010. - V. 45. - № 5. - P. 1868-1872.

197. Oloff S. et al. Chemometric analysis of ligand receptor Complementarity: Identifying Complementary Ligands Based on Receptor Information (CoLiBRI). // Journal of Chemical Information and Modeling. – 2006. – V. 46, № 2. P. 844-851.

198. Cai W., Shao X., Maigret B. Protein-ligand recognition using spherical harmonic molecular surfaces: Towards a fast and efficient filter for large virtual throughput screening. // Journal of Molecular Graphics and Modelling. – 2002. – V. 20. – $N_{\rm P}$ 4. – P. 313-328.

199. Cai C. et al. A novel, customizable and optimizable parameter method using spherical harmonics for molecular shape similarity comparisons. // J. Mol. Model. – 2012. – V. 18. – N_{2} 4. – P. 1597-1610.

200. Potemkin V. et al. The Complementarity Principle—One More Step towards Analytical Docking on the Example of Dihydrofolate Reductase Complexes. // Life. – 2021. - V. 11. - P. 983.

201. Sukharev Y.I. et al. Directions in structure formation of oxyhydrate gels of zirconium and rare earth elements. // J. Struct. Chem. -2006. - V. 47. - P. 151-155.

202. Potemkin V.A., Maksakov V.A., Kirin V.P. Conformational states of triosmium clusters with aminoacid ligands: A theoretical study. // J. Struct. Chem. – 2003. – V. 44. – P. 741-747.

203. Avdin V. V. et al. Structure formation in heavy metal oxyhydrates at low rates of gel formation. // J. Struct. Chem. – 2007. – V. 48. – P. 747-752.

204. Potemkin V.A., Ivshina N.N., Maksakov V.A. Theoretical study of the conformational features of triosmium clusters. // J. Struct. Chem. – 2009. – V.50. – P. 143-151.

205. Korenev V.S. et al. Triosmium cluster with the bridging aminooxime derivative of pinane: Synthesis, crystal structure and conformational analysis. // Russ. J. of Coord. Chem. $-2007. - V. 33. - N_{2} 8. - P. 594-600.$

206. Manakov A.Y. et al. Compressibility of Gas Hydrates. // Chemphyschem. – 2011. – V. 12. – P. 2476-84.

207. Aladko E.Y. et al. New type of phase transformation in gas hydrate forming system at high pressures. Some experimental and computational investigations of clathrate hydrates formed in the SF₆-H₂O system. // J. Phys. Chem. B. – 2006. – V. 110. – N_{\odot} . 42. – P. 21371- 21376.

208. Sukharev Y.I., Potemkin V.A., Markov B.A. Autowave processes of forming gels as a cause of the coloring of oxyhydrate gels (the chromatic effect) of some rare earth metals (yttrium, gadolinium). // Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. – 2001. – V. 194. – P. 75-84.

209. Potemkin V.A. et al. Kinetic resolution of (\pm) -2,3-dihydro-3-methyl-4H-1,4benzoxazine in the reaction with (S)-naproxen chloride: A theoretical study. // Mendeleev Commun. – 2004. – V. 14. – P. 69-70.

210. Maksakov V.A. et al. X-ray and conformation analysis of the new trinuclear cluster of osmium $Os_3(\mu,\eta^2-OCC_6H_5)(\eta^3-C_3H_5)(CO)_{9.}$ // J Struct Chem. – 2008. – V.49. – P. 894-900.

211. Kuzmicheva G.A. et al. Mutations in fd phage major coat protein modulate affinity of the displayed peptide. // Protein Engineering Design and Selection. $-2009. - V. 22. - N_{2}10. - P. 631-639.$

212. Grishina M.A. et al. Modeling of 1,2,4,5-tetrazine complexes with organic amines. // J. Struct. Chem. – 2006. – V.47. – P. 1155-1160.

213. Ivshina N.N. et al. Changes in the vibrational characteristics of substituted 1,2,4,5-tetrazines after complexation with 1,2,3-benzotriazole: A theoretical study. // J Struct Chem. -2009. - V.50. - P. 1053-1058.

214. Nakamura S. et al. Conformational Energy Minimization Using a Two-Stage Method. // J. Phys. Chem. – 2002. – V. 99. – № 20. – P. 8374-8378.

215. Kostrowicki J., Scheraga H.A. Application of the diffusion equation method for global optimization to oligopeptides. // J. Phys. Chem. – 1992. – V. 96. – № 18. – P. 7442-7449.

216. Potemkin V.A. et al. Multiconformational method for analyzing the biological activity of molecular structures. // Journal of Structural Chemistry. – 2002. – V. 43. – P. 1045-1049.

217. Dembo R.S., Steihaug T. Truncated-newtono algorithms for large-scale unconstrained optimization. // Mathematical Programming. – 1983. – V. 26. – P. 190-212.

218. Ponder J.W., Richards F.M. An efficient newton-like method for molecular mechanics energy minimization of large molecules // J. Comp. Chem. – 1987. – V. 8. – N_{2} 7. – P. 1016-1024.

219. Potemkin V.A., Pogrebnoy A.A., Grishina M.A. Technique for energy decomposition in the study of "receptor- ligand" complexes. // J. Chem. Inf. Model. – $2009. - V. 49. - N_{\odot} 6. - P. 1389-1406.$

220. Korina E. et al. Probing Adsorption of Dipeptides on Anatase in H_2O and D_2O : Thermodynamics and Molecular Geometry. // ChemPhysChem. – 2021. – V. 22. – I. 24. – P. 2550-2561.

221. Shchelokov A. et al. Adsorption of Native Amino Acids on Nanocrystalline TiO_2 : Physical Chemistry, QSPR, and Theoretical Modeling. // Langmuir. – 2019. – V. 35. – $N_2 2. - P. 538-550.$

222. Потемкин В.А. и др. 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. // Бутлеровские сообщения. – 2012. – Т. 31. – №7. – С. 24-32.

223. Slepukhin P.A. et al. Crystal and electronic structure of heteromolecular complexes of 3,6-bis(3,5-dymethylpyrazole-1-yl)-1,2,4,5-tetrazine with azoles. // Journal of Structural Chemistry. – 2013. – V. 54. – No. 6. – P. 1091-1100.

224. Palko N., Grishina M. Preferred conformations of osmium cluster in terms of electron density. // Chemical Physics Letters. – 2022. – V. 809. – P. 140174.