



УДК (539.193/194+541.6): 661.8...244

## СТРУКТУРА ГИДРОПЕРОКСИД-АНИОНА С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

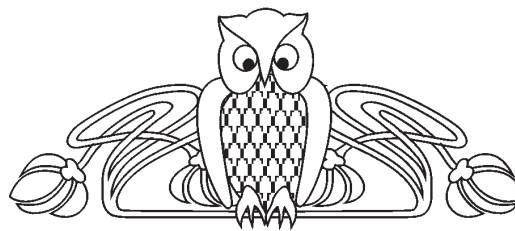
А. Н. Панкратов<sup>1</sup>, С. С. Хмелёв<sup>1</sup>, О. М. Цивилева<sup>2</sup>, О. А. Цымбал<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского

E-mail: PankratovAN@info.sgu.ru

<sup>2</sup>Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН, Саратов

E-mail: tsivileva\_o@ibppm.ru



На уровнях теории HF/6-311++G(3df,3pd), MP3/6-311++G(3df,3pd), CISD/6-311++G(3df,3pd), QCISD/6-311++G(3df,3pd), CCSD/6-311++G(3df,3pd), B3LYP/6-311++G(3df,3pd) с привлечением NBO-анализа и квантовой теории Р. Ф. У. Бейдера «Атомы в молекулах» (QTAIM) исследована пространственная и электронная структура гидропероксид-аниона  $\text{^-OOH}$ , представляющего собой протолитическую разновидность одной из активных форм кислорода – пероксида водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  – и предшественник другой – гидропероксидного радикала  $\text{^OOH}$ . В свете взаимодействия с электрофильными агентами (включая протон и ионы металлов) – жёсткими и мягкими кислотами Дж. Н. Льюиса – проанализировано состояние гибридизации орбиталей несвязывающих (неподелённых) электронных пар атомов кислорода. Обсуждены связывание между атомами кислорода и взаимодействие  $\text{O}\cdots\text{H}$  в анионе. По атомно-связево-аддитивным схемам оценены некоторые QSAR-свойства гидропероксид-аниона: ван-дер-ваальсова поверхность и объём молекул, рефракция, поляризуемость и индекс липофильности (гидрофобности)  $\text{lgP}$ . На уровне MP2(full)/6-311++G(3df,3pd) определён размер ключевых малых молекул, играющих важную роль в химии, технике, технологии, окружающей среде и живой природе.

**Ключевые слова:** гидропероксид-анион, малые молекулы, квантовохимическое исследование, *ab initio*, DFT, NBO-анализ, QTAIM, QSAR.

### Structure of Hydroperoxide Anion from the Viewpoint of Quantum Chemistry

A. N. Pankratov, S. S. Khmelev,  
O. M. Tsivileva, O. A. Tsybal

In living nature, of significance is lipid peroxidation caused by highly-reactive oxygen-containing species. Hydroperoxide anion  $\text{^-OOH}$  represents a protolytic kind of hydrogen peroxide  $\text{H}_2\text{O}_2$  – one of active forms of oxygen, – and a precursor of hydroperoxyradical  $\text{^OOH}$  – another one. The work is aimed at the investigation of spatial and electronic structure of hydroperoxide anion. The methods (levels of theory) and approaches used are: HF/6-311++G(3df,3pd), MP2(full)/6-311++G(3df,3pd), MP3/6-311++G(3df,3pd), CISD/6-311++G(3df,3pd), QCISD/6-311++G(3df,3pd), CCSD/6-311++G(3df,3pd), B3LYP/6-311++G(3df,3pd); NBO analysis; R. F. W. Bader's quantum theory «Atoms in Molecules» (QTAIM); QSAR (atomic-bonding-additive schemes). The geometry and electronic structure of hydroperoxide anion have been studied. In view of the interaction with electrophilic agents (including proton and metal ions) – hard and soft G. N. Lewis acids – the hybrid state of the unshared (lone) electron pairs orbitals have been analyzed. The bonding between oxygen atoms and the  $\text{O}\cdots\text{H}$  interaction in the anion have been discussed. Some QSAR properties (J. D. van der Waals surface and volume of the molecules, refraction, polarizability and lipophilicity (hydrophobicity) index  $\text{lgP}$ )

of hydroperoxide anion have been evaluated. At the MP2(full)/6-311++G(3df,3pd) level, the size of key small molecules, playing an important role in chemistry, technics, engineering, environment and living nature, have been defined. The results obtained are important for the subsequent discussion of diffusion (including that in nonporous and capillary-porous materials), filtration, sorption, catalysis, electrochemical and chromatographic behaviour, fine details of the studied molecular systems interaction with objects of the environment and with living organisms, passing of small molecules through industrial, biological membranes and other porous bodies, proceeding of the lipid peroxidation reaction and other biochemical processes, etc.

**Key words:** hydroperoxide anion, small molecules, quantum chemical investigation, *ab initio*, DFT, NBO analysis, QTAIM, QSAR.

DOI: 10.18500/1816-9775-2017-17-2-143-154

Предметом изучения биохимиков и биологов является пероксидное окисление липидов (*lipid peroxidation*) – их окислительная деградация, происходящая в основном под действием активных форм кислорода – большей частью свободных радикалов [1–7].

Такие активные формы кислорода, как супероксидный анион-радикал  $\text{O}_2^{\cdot-}$ , гидропероксирадикал  $\text{^OOH}$ , пероксид водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ , гидроксильный радикал  $\text{^OH}$  [4, 5, 7], образуются во многих клетках в результате последовательного одноэлектронного присоединения четырёх электронов к одной молекуле кислорода. Конечный продукт этих реакций – вода, но в ходе их протекания возникают названные интермедиаты. Наиболее реакционноспособен гидроксильный радикал  $\text{^OH}$ , взаимодействующий с большинством органических молекул. Он отнимает от них электрон и инициирует таким образом свободнорадикальные цепные реакции окисления. Эти реакции выполняют полезные функции, например, когда в животном организме клетки белой крови с участием активных форм кислорода разрушают фагоцитированные клетки бактерий. Но в остальных клетках свободнорадикальное окисление приводит к разрушению органических молекул, в первую очередь липидов, и соответственно мембранных структур клеток, что часто заканчивается их гибелью [5].

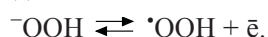
Среди других высокорекреакционноспособных кислородсодержащих соединений, вызывающих пероксидное окисление липидов, следует упо-



мянуть синглетный кислород  $^1\text{O}_2$ , пероксирадикалы  $\text{ROO}^\bullet$ , алкоксирадикалы  $\text{RO}^\bullet$ , оксид азота(II)  $\text{NO}$  и пероксинитрит (анион  $\text{O}=\text{NOO}^-$ ) [7].

В организме функционирует эффективная система ингибирования пероксидного окисления липидов [5].

Протолитической разновидностью одной из важнейших активных форм кислорода – пероксида водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  – и предшественником другой – гидропероксирадикала  $^\bullet\text{OOH}$  – является гидропероксид-анион  $^- \text{OOH}$ . Гидропероксирадикал образуется при одноэлектронном окислении гидропероксид-аниона:



Гидропероксид-анион  $^- \text{OOH}$  удобен также для развития методологии исследования природы взаимодействий между валентно не связанными атомами в небольших и/или напряжённых молекулярных системах, в малых и средних квазициклах (в данном случае речь идёт о взаимодействии  $\text{O}\cdots\text{H}$ ).

#### Методика теоретического исследования

Исследование гидропероксид-аниона  $^- \text{OOH}$  осуществлено *ab initio* [8, 9] (метод Д. Р. Хартри – В. А. Фока (D. R. Hartree – V. A. Fock method, HF) [8, 9]; методы, учитывающие электронную корреляцию [8, 9]: метод теории возмущений К. Мёллера – М. С. Плессе (Плессета) третьего порядка (Third-Order Ch. Møller – M. S. Plesset Perturbation Theory Method, MP3) [10, 11], метод конфигурационного взаимодействия с учётом однократных и двукратных возбуждений (Configuration Interaction with Single and Double Excitations, CISD) [11, 12], вариант CISD с добавлением дополнительных квадратичных членов более высокого порядка для достижения размерной согласованности (Quadratic CISD, QCISD) [13], метод связанных кластеров с полным учётом однократных и двукратных возбуждений (Coupled-Cluster Method with a Full Treatment of Singles and Doubles, Full Coupled-Cluster Singles and Doubles, CCSD) [14–17]) и гибридным методом теории функционала плотности (Density Functional Theory, DFT) [18–21] в варианте B3LYP [22–24] с базисным набором 6-311++G(3df,3pd) [25, 26] с привлечением анализа натуральных связевых орбиталей (Natural Bond Orbital Analysis, NBO-анализ) [27–31].

Молекулы водорода  $\text{H}_2$ , азота  $\text{N}_2$ , кислорода  $\text{O}_2$ , оксида углерода(IV)  $\text{CO}_2$  и воды  $\text{H}_2\text{O}$  изучены методом теории возмущений К. Мёллера – М. С. Плессе (Плессета) второго порядка в полном варианте (Full Second-Order Møller – Plesset Perturbation Theory Method, MP2(full)) [32–35] в том же валентно-расщеплённом базисе.

В гармоническом приближении рассчитывались частоты колебаний. Для корректного

учёта неподелённых электронных пар в молекулярных системах и размытого характера электронного облака в гидропероксид-анионе  $^- \text{OOH}$  в базис включены диффузные функции [8, 9]. Все равновесные структуры без мнимых частот отвечают точкам минимумов на поверхностях потенциальной энергии. Условие сходимости по RMS-матрице плотности составляло  $1 \cdot 10^{-8}$  в течение 200 итерационных циклов, по MAX-матрице плотности –  $1 \cdot 10^{-6}$ , по энергии –  $1 \cdot 10^{-6}$  а. е. Квантовохимические расчёты проводили с использованием критерия сходимости «tight» [24, 36] по программам пакета Gaussian 09W [37].

NBO-анализ проводили по программе NBO 3.1 [31].

Для описания электронной структуры молекул реализован топологический анализ электронной плотности с помощью квантовой теории Р. Ф. У. Бейдера «Атомы в молекулах» (Quantum Theory of Atoms in Molecules, QTAIM) [38–49] по программе AIMAll [49], рассчитаны зарядовая плотность ( $\rho_b$ ), её лапласиан ( $\nabla^2 \rho_b$ ) и локальная электронная энергия ( $h_e$ ) в критических точках связей, эллиптичность ( $\epsilon$ ).

Размер молекулярных систем оценивали как молярный объём ( $V_m$ ) и радиус ( $a_0$ ) сферической полости, занимаемой молекулой растворённого вещества в континууме растворителя. Величина  $a_0 = r + 0.5 \text{ \AA}$  ( $r$  – радиус, отвечающий рассчитанному объёму, ограниченному контуром с электронной плотностью  $0.001 e/\text{Bohr}^3$  ( $0.001 e/\text{Bohr}^3$  density envelope)) обычно используется для описания сольватационных эффектов методом Л. Онзагера [50–58]. Основные континуальные модели учёта растворителя в квантовохимических расчётах перечислены в работе [58].

QSAR-свойства вычисляли с помощью программы пакета HyperChem [59] по атомно-связево-аддитивным схемам [60–68].

#### Результаты и их обсуждение

Цель настоящей работы – квантовохимическое исследование пространственной и электронной структуры гидропероксид-аниона  $^- \text{OOH}$  (O1–O2–H3).

Использована серия квантовохимических методов (уровней теории), приведших к качественно аналогичным результатам.

В табл. 1 представлены геометрические параметры названного аниона, полученные на различных уровнях теории.

Расчитанные всеми методами значения длины связей O–O, O–H и валентного угла O1–O2–H3 согласуются с типичными экспериментальными величинами для родственных

Таблица 1

Межъядерные расстояния и валентный угол в гидропероксид-анионе  $\text{^-OOH}$  (O1–O2–H3)

Уровень теории	Длина связи, Å		Расстояние O1...H3, Å	Валентный угол O1–O2–H3, град
	O1–O2	O2–H3		
HF/6-311++G(3df,3pd)	1.453	0.937	1.887	102.11
MP3/6-311++G(3df,3pd)	1.477	0.952	1.886	99.62
CISD/6-311++G(3df,3pd)	1.471	0.948	1.884	100.04
QCISD/6-311++G(3df,3pd)	1.501	0.956	1.898	98.71
CCSD/6-311++G(3df,3pd)	1.496	0.956	1.896	98.88
V3LYP/6-311++G(3df,3pd)	1.510	0.961	1.915	99.16

молекул. Так, длина связи O–O в молекуле пероксида водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  составляет  $1.48 \pm 0.01$  Å, а длина связи O–H в молекуле воды  $\text{H}_2\text{O}$  равна  $0.958$  Å [69]. По данным рентгеноструктурного анализа монокристалла гидропероксида аммония  $\text{NH}_4^+ \text{^-OOH}$ , в анионе  $\text{^-OOH}$  длина связей O–O и O–H имеет значения  $1.4953(6)$  Å и  $0.97$  Å соответственно, а валентный угол O–O–H –  $103.6^\circ$  [70].

Характеристики размера гидропероксид-аниона  $\text{^-OOH}$  приведены в табл. 2.

На уровне теории MP2(full)/6-311++G(3df,3pd)

нами рассчитаны значения  $a_0$  и  $V_m$  (см. табл. 2) для ключевых малых молекул (водород  $\text{H}_2$ , азот  $\text{N}_2$ , кислород  $\text{O}_2$ , оксид углерода (IV)  $\text{CO}_2$ , вода  $\text{H}_2\text{O}$ ), играющих важную роль в химии, технике, технологии, окружающей среде и живой природе. Молекула кислорода  $\text{O}_2$  представляет собой систему с открытой электронной оболочкой [71], поэтому расчёты для неё проводили в неограниченном по спину варианте с учётом того, что основное состояние является триплетным [71].

Таблица 2

Величины  $a_0$  и  $V_m$

Гидропероксид-анион $\text{^-OOH}$		
Уровень теории	Радиус полости Л. Онзагера $a_0$ , Å	Молярный объём $V_m$ , см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>
HF/6-311++G(3df,3pd)	2.97	28.624
MP3/6-311++G(3df,3pd)	2.91	26.637
CISD/6-311++G(3df,3pd)	2.83	24.005
QCISD/6-311++G(3df,3pd)	2.87	25.044
CCSD/6-311++G(3df,3pd)	3.08	32.327
V3LYP/6-311++G(3df,3pd)	2.88	25.600
Малые молекулы (уровень теории MP2(full)/6-311++G(3df,3pd))		
Молекула	Радиус полости Л. Онзагера $a_0$ , Å	Молярный объём $V_m$ , см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>
Водород $\text{H}_2$	2.65	18.816
Азот $\text{N}_2$	2.80	22.968
Кислород $\text{O}_2$	2.87	25.338
Оксид углерода(IV) $\text{CO}_2$	3.01	29.867
Вода $\text{H}_2\text{O}$	2.55	16.385

Табл. 3 даёт характеристики распределения электронной плотности в гидропероксид-анионе  $\text{^-OOH}$  (O1–O2–H3) по результатам NBO-анализа.

Отрицательный заряд в анионе распределён между двумя атомами кислорода, с небольшим преобладанием на атоме O1.

Натуральный порядок (натуральный индекс К. Б. Уайберга) связей O–O и O–H (см. табл. 3) в соответствии с их длиной (см. табл. 1) указы-

вает на одинарный ковалентный характер обеих указанных связей.

NBO-анализ позволил установить, что заселённость связывающих (*bonding*, BD) орбиталей связей O–O и O–H, как и орбиталей несвязывающих (неподелённых) электронных пар (*lone pair*, LP), близка к 2 (табл. 4), что находится в соответствии с заложенной в NBO-подходе идее локализации молекулярных орбиталей.



Таблица 3

**Натуральный заряд на атомах и натуральный порядок  
(натуральный индекс К. Б. Уайберга) связей в гидропероксид-анионе  $\text{^-OOH}$  (O1–O2–H3)**

Уровень теории	Натуральный заряд на атоме			Натуральный порядок связи		
	O1	O2	H3	O1–O2	O2–H3	O1...H3
HF/6-311++G(3df,3pd)	-0.746	-0.652	0.398	0.970	0.835	0.015
MP3/6-311++G(3df,3pd)	-0.791	-0.606	0.397	0.874	0.781	0.013
CISD/6-311++G(3df,3pd)	-0.781	-0.617	0.396	0.895	0.793	0.013
QCISD/6-311++G(3df,3pd)	-0.779	-0.607	0.386	0.843	0.782	0.014
CCSD/6-311++G(3df,3pd)	-0.781	-0.606	0.387	0.850	0.793	0.014
B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	-0.776	-0.629	0.404	0.980	0.832	0.018

Таблица 4

**Заселённость и гибридное состояние некоторых молекулярных орбиталей  
гидропероксид-аниона  $\text{^-OOH}$  (O1–O2–H3) по данным NBO-анализа**

Орбиталь*	Заселённость	Орбиталь*	Заселённость
HF/6-311++G(3df,3pd)		QCISD/6-311++G(3df,3pd)	
BD(1) O1–O2	1.999	BD(1) O1–O2	1.930
BD(1) O2–H3	1.997	BD(1) O2–H3	1.961
MP3/6-311++G(3df,3pd)		CCSD/6-311++G(3df,3pd)	
BD(1) O1–O2	1.941	BD(1) O1–O2	1.932
BD(1) O2–H3	1.963	BD(1) O2–H3	1.961
CISD/6-311++G(3df,3pd)		B3LYP/6-311++G(3df,3pd)	
BD(1) O1–O2	1.954	BD(1) O1–O2	1.997
BD(1) O2–H3	1.971	BD(1) O2–H3	1.997

Орбиталь*	Заселённость	Характер гибридизации, %			
		<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>
HF/6-311++G(3df,3pd)					
LP(1) O1	1.998	87.37	12.62	0.01	0.00
LP(2) O1	1.995	0.00	99.99	0.01	0.00
LP(3) O1	1.991	4.58	95.38	0.01	0.00
LP(1) O2	1.998	58.74	41.25	0.01	0.00
LP(2) O2	1.993	0.00	99.89	0.11	0.01
MP3/6-311++G(3df,3pd)					
LP(1) O1	1.972	92.18	7.82	0.00	0.00
LP(2) O1	1.962	0.00	99.99	0.01	0.00
LP(3) O1	1.957	0.34	99.65	0.01	0.00
LP(1) O2	1.971	63.59	36.38	0.03	0.00
LP(2) O2	1.961	0.00	99.77	0.22	0.01
CISD/6-311++G(3df,3pd)					
LP(1) O1	1.978	91.86	8.14	0.00	0.00
LP(2) O1	1.970	0.00	99.99	0.01	0.00
LP(3) O1	1.966	0.58	99.41	0.01	0.00
LP(1) O2	1.977	62.57	37.40	0.03	0.00
LP(2) O2	1.969	0.00	99.77	0.22	0.01



Орбиталь*	Заселённость	Характер гибридизации, %			
		<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>
QCISD/6-311++G(3df,3pd)					
LP(1) O1	1.970	93.29	6.71	0.00	0.00
LP(2) O1	1.955	0.00	99.99	0.01	0.00
LP(3) O1	1.950	0.03	99.96	0.01	0.00
LP(1) O2	1.968	65.16	34.82	0.02	0.00
LP(2) O2	1.956	0.00	99.86	0.13	0.01
CCSD/6-311++G(3df,3pd)					
LP(1) O1	1.971	93.10	6.90	0.00	0.00
LP(2) O1	1.957	0.00	99.99	0.01	0.00
LP(3) O1	1.952	0.08	99.91	0.01	0.00
LP(1) O2	1.969	64.88	35.10	0.02	0.00
LP(2) O2	1.957	0.00	99.86	0.14	0.01
B3LYP/6-311++G(3df,3pd)					
LP(1) O1	1.998	89.70	10.30	0.00	0.00
LP(2) O1	1.995	0.00	99.98	0.02	0.00
LP(3) O1	1.991	3.87	96.11	0.02	0.00
LP(1) O2	1.998	64.65	35.33	0.02	0.00
LP(2) O2	1.992	0.00	99.88	0.12	0.01

Примечание. \*Молекулярные орбитали: BD – связывающие, LP – несвязывающих (неподелённых) электронных пар. Цифры 1–3 в скобках – индексы для нумерации молекулярных орбиталей.

Для одной из несвязывающих пар электронов атома кислорода O1, несущего формальный отрицательный заряд, преобладает *s*-характер (от 87.37 до 93.29, по данным различных методов квантовой химии); для другой, напротив, доминирует *p*-характер (от 95.38 до 99.96). Наконец, ещё одна из LP атома O1 представляет собой практически чистую *2p*-орбиталь (см. табл. 4), то есть связывающая молекулярная орбиталь BD(1) O1–O2 со стороны атома кислорода O1 обеспечена участием одноэлектронной атомной орбитали *2p*.

Такое состояние валентного уровня атома O1 и существенно локализованный отрицательный заряд делают его жёстким донорным центром атаки протоном, другими жёсткими (прежде всего заряженными) электрофилами и координации с ионами металлов – жёсткими кислотами Дж. Н. Льюиса [72–78], причём предпочтительнее по одной из LP *p*-характера, а именно LP(2) или LP(3). Причиной этому более высокая энергия *2p*-орбитали по сравнению с *2s*-орбиталью в многоэлектронных атомах. Следовательно, в гидропероксид-анионе  $\text{^-OOH}$  молекулярные орбитали с преобладанием *2p*-характера соответствуют высшим занятым молекулярным орбитальям (ВЗМО) донора, что обеспечивает в выделенном направлении более высокую плот-

ность заряда по сравнению с диффузным сферическим распределением электронной плотности *2s*-орбитали. Причём ВЗМО жёсткого донора обычно лежат относительно глубоко.

В свою очередь, жёсткие катионы-акцепторы – также небольшие ионы с высокой плотностью заряда – имеют низшие свободные молекулярные орбитали (НСМО) на относительно высоком энергетическом уровне, но всё же несопоставимом с уровнем ВЗМО донора. Вот почему сильное взаимодействие между реагентами Дж. Н. Льюиса одной (жёсткой) природы контролируется в этом случае, в соответствии с упрощённым уравнением Дж. Клопмана [50, 72, 74, 76–78] теории возмущений [79, 80], не разницей в уровнях энергии граничных орбиталей  $|E_{\text{ВЗМО}} - E_{\text{НСМО}}|$  – она велика, а величинами полного начального заряда на атомах, которые должны соединиться друг с другом [72, 74, 78].

В случае контакта мягкой кислоты с жёстким анионом (основанием) разница в энергии граничных орбиталей взаимодействующих частиц невелика, а плотность заряда на реакционных центрах реагентов ощутимо различна. Следовательно, реакция будет контролироваться не столько электростатическим (кулоновским) и орбитальным взаимодействием одновременно по



причине сопоставимости этих вкладов, сколько стерическими факторами, обусловленными в рамках теории Дж. Клопмана отталкиванием двух занятых орбиталей каждого из реагирующих веществ [72, 74, 78].

Казалось бы, последнее обстоятельство хорошо согласуется с минимальным отталкиванием электронных пар орбиталей сферической формы с меньшей плотностью пространственного заряда, и LP  $2s$ -характера атома O1 могла бы выступить донором как ВЗМО в реакциях с мягкими кислотами Дж. Н. Льюиса. Однако её энергетический уровень, будучи в  $\sim 2$  раза ниже уровня любой из LP  $p$ -характера того же атома [78], делает  $2s$ -орбиталь глубоко лежащей и пространственно «сжатой». Эти две причины заметно ограничивают донорные свойства LP(1)  $2s$ -характера в реакциях с кислотами Дж. Н. Льюиса любой жёсткости не только на этапе ван-дер-ваальсовых контактов, но и при взаимной ориентации реагирующих частиц в переходном состоянии [78].

Из сказанного следует, что в силу такой малой выраженности донорных свойств у LP(1)  $2s$ -характера в реакциях с мягкими кислотами Дж. Н. Льюиса [72–78], так же, как и с жёсткими [72–78], преимущественно будут участвовать несвязывающие пары электронов LP(2) и LP(3) атома O1, имеющие существенный  $2p$ -характер.

Что касается кислородного атома O2, связанного с атомом водорода, то одна из его неподелённых пар электронов носит заметный и  $s$ - и  $p$ -характер, с преобладанием первого. Другая несвязывающая электронная пара данного атома имеет почти чистый  $p$ -характер, с примесью  $d$ -составляющей (от 0.11 до 0.22 %, по оценкам разными квантовохимическими методами). Это единственная LP, для которой фиксируется довольно существенная доля  $d$ -характера.

Вклад  $f$ -компоненты во всех случаях практически отсутствует (см. табл. 4).

Такой характер распределения электронной плотности несвязывающих электронных пар атома O2, когда одна из них занимает молекулярную орбиталь существенно смешанного характера (с  $s$ -вкладом от 58.71 до 65.16% в зависимости от использованного уровня теории), указывает на паритетный вклад  $s$ - и  $p$ -атомных орбиталей атома кислорода O2 в связывающую молекулярную орбиталь BD(1) O1–O2. Иными словами, две атомные орбитали кислорода O2  $sp$ -гибридизуются, причём одна из гибридных атомных орбиталей оказывается занятой неподелённой парой электронов, а другая одноэлектронная используется для

перекрытия с одноэлектронной  $2p$ -атомной орбиталью кислорода O1.

Расстояние O1...H3 (от 1.884 до 1.915 Å, по данным разных методов) меньше граничного между ван-дер-ваальсовым и специфическим взаимодействиями O...H, равного 2.15 Å [81], то есть допускает возможность образования внутримолекулярной водородной связи (ВВС). Однако острый угол O1...H3–O2, предопределённый валентным углом O1–O2–H3 (от 98.71 до 102.11° в изолированном анионе  $^-\text{OON}$ , по данным наших квантовохимических расчётов, и 103.6° в монокристалле  $\text{NH}_4^+ \text{OON}^-$ , по результатам рентгеноструктурного исследования [70]), далёк от оптимального (180° [82]) для водородной связи.

В рамках NBO-анализа не зарегистрированы взаимодействия, которые можно было бы явно интерпретировать как ВВС.

Так, перенос электронной плотности с LP кислородного атома O1 на антисвязывающую (разрыхляющую) (*antibonding*, BD\*)  $\sigma$ -орбиталь связи O2–H3 незначителен. Заселённость названной BD\*( $\sigma$ )-орбитали составляет 0.00620 (HF), 0.0283 (MP3), 0.0227 (CISD), 0.00549 (QCISD), 0.0299 (CCSD), 0.00522 (B3LYP). Энергия возмущения второго порядка для донорно-акцепторного взаимодействия LP(3) O1  $\rightarrow$  BD\*( $\sigma$ ) O2–H3 невелика и равна 3.08 (HF), 3.03 (QCISD), 1.30 (B3LYP) ккал/моль (1 кал = 4.184 Дж). Наличие ВВС не подтверждается в явном виде также посредством QTAIM (см. ниже).

Учитывая сказанное, а также дискуссионный характер вопроса о наличии ВВС в молекуле пероксида водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  [83], можно констатировать, что в гидропероксид-анионе  $^-\text{OON}$  (O1–O2–H3) имеет место аттрактивное взаимодействие O1...H3, качественно аналогичное ВВС, во всяком случае в части электростатической составляющей.

Даже если ВВС в гидропероксид-анионе  $^-\text{OON}$  всё же имеется, она непрочная и разрывается при образовании межмолекулярных водородных связей в среде пероксида водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ , в воде [71, 83], в растворе  $\text{H}_2\text{O}_2$  в неводном протолитическом (протонном) или диполярном апротонном растворителе (согласно классификации растворителей в теории кислот и оснований Брэнстеда – Лоури [77]), в донорном либо протонном акцепторном (с позиций теории кислот и оснований Дж. Н. Льюиса [77]) растворителе, или же в смеси растворителя одного из названных типов с водой.

Результаты QTAIM-анализа топологии электронной плотности даны в табл. 5. Значительная величина электронной плотности  $\rho_b$  и

Некоторые свойства критических точек (3, -1) связей гидропероксид-аниона  $\text{^-OOH}$  (O1-O2-H3)

Связь	$\rho_b, e/\text{Бор}^3$	$\nabla^2\rho_b, e/\text{Бор}^5$	$h_e, \text{Хартри}/\text{Бор}^3$	$\epsilon$
HF/6-311++G(3df,3pd)				
O1-O2	0.280	-0.0700	-0.229	0.0190
O2-H3	0.417	-3.384	-0.935	0.0371
MP3/6-311++G(3df,3pd)				
O1-O2	0.263	-0.0195	-0.202	0.0186
O2-H3	0.400	-3.185	-0.881	0.0360
CISD/6-311++G(3df,3pd)				
O1-O2	0.264	0.0386	-0.199	0.0200
O2-H3	0.401	-3.107	-0.878	0.0397
QCISD/6-311++G(3df,3pd)				
O1-O2	0.241	0.119	-0.166	0.0208
O2-H3	0.389	-2.939	-0.839	0.0396
CCSD/6-311++G(3df,3pd)				
O1-O2	0.244	0.109	-0.171	0.0207
O2-H3	0.390	-2.945	-0.840	0.0410
B3LYP/6-311++G(3df,3pd)				
O1-O2	0.234	0.133	-0.142	0.0200
O2-H3	0.387	-2.855	-0.804	0.0404

Примечание.  $\rho_b$  – значение электронной плотности в критической точке (3, -1) связи;  $\nabla^2\rho_b$  – вторая производная электронной плотности (лапласиан плотности);  $h_e$  – локальная электронная энергия в критической точке (3, -1) связи;  $\epsilon$  – эллиптичность. Единицы измерения:  $e$  – атомная единица заряда (элементарный заряд  $e = 1.60219 \cdot 10^{-19}$  Кл); Бор – атомная единица длины (радиус первой боровской орбиты: 1 Бор =  $0.529177 \text{ \AA} = 5.29177 \cdot 10^{-11}$  м); Хартри – атомная единица энергии (1 Хартри =  $e^2/\text{Бор} = 627.5095 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1} = 2.6255 \cdot 10^3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1} = 27.212 \text{ эВ} = 2.1947 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ ).

большое отрицательное значение её лапласиана  $\nabla^2\rho_b$  в седловой (являющейся индикатором связывания) критической точке (3, -1) связи O–H свидетельствуют о концентрации электронного заряда в межъядерной области и его исчерпании в направлении ядер, то есть о наличии прочной ковалентной связи (обобществлённое взаимодействие, *shared interaction*, в котором доминирует сжатие электронной плотности вдоль линии связи, направленное к критической точке (3, -1), что приводит к обобществлению электронной плотности обоими атомами [48]), в согласии с длиной (см. табл. 1), натуральным порядком связи (см. табл. 3) и заселённостью связывающей орбитали (см. табл. 4).

Для связи O–O значение  $\rho_b$  достаточно велико, однако величина  $\nabla^2\rho_b$  – небольшая отрицательная, по данным методов HF, MP3, и небольшая положительная согласно предсказанию методов CISD, QCISD, CCSD, B3LYP (в абсолютном выражении не превышает 0.14).

Обычно если  $\nabla^2\rho_b > 0$ , то во взаимодействии атомов доминирует отток электронной плотности от критической точки (3, -1) в сторону ядер, и электронная плотность более сконцентрирована в бассейнах атомов. Такое взаимодействие носит название взаимодействия закрытых оболочек (*closed-shell interaction*) и характерно для ионных, сильнополярных ковалентных и водородных связей, а также ван-дер-ваальсовых и специфических межмолекулярных взаимодействий. Для взаимодействия закрытых оболочек значения  $|\nabla^2\rho_b|$  и  $\rho_b$  значительно меньше, чем для ковалентных связей [48].

Однако положительная величина лапласиана электронной плотности не всегда означает, что взаимодействие имеет характер взаимодействия закрытых оболочек. В действительности в критической точке (3, -1) ряда гомеоплярных связей, ковалентных полярных связей,  $\pi$ -комплексов металлов, координационных связей и прочных водородных связей, несмотря на положитель-



ное значение  $\nabla^2\rho_b$  в критической точке (3, -1), электронная плотность  $\rho_b$  в связевой критической точке имеет достаточно высокое значение [48].

Поэтому в качестве количественного критерия ковалентной связи Д. Кремером и Э. Крака было предложено [84] использовать локальную электронную энергию  $h_e$ , которая оценивается как взятая с обратным знаком плотность локальной кинетической энергии в форме гамильтониана (*Hamiltonian Form of Kinetic Energy Density*) в критической точке (3, -1) [48]. Необходимым критерием ковалентной связи (*shared interaction*) является отрицательное значение  $h_e$  [48].

Взаимодействия, для которых  $\nabla^2\rho_b > 0$ , но  $h_e < 0$ , в терминологии QTAIM называются «промежуточными» (*intermediate interaction*) [48].

Рассчитанные нами на различных уровнях теории значения локальной электронной энергии  $h_e$  в критических точках (3, -1) связей O–O и O–H гидропероксид-аниона  $^-\text{OOH}$  являются отрицательными. Таким образом окончательно доказывается ковалентный характер связи O–O в названной молекулярной системе.

Абсолютные величины  $\rho_b$ ,  $\nabla^2\rho_b$  и  $h_e$  для связей O–H выше, чем для связи O–O. Это согласуется с тем, что связь O–H прочнее по сравнению со связью O–O. Так, в молекуле пероксида водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  энергия связей O–H и O–O равна соответственно 90 и 51 ккал/моль, по данным [69], 112 и 50.2 ккал/моль согласно [71].

Значения эллиптичности связей O–O и O–H в гидропероксид-анионе  $^-\text{OOH}$  (O1–O2–H3) (порядка 0.02 для связи O–O и 0.04 для связи O–H) незначительно отличается от нуля, то есть отклонение распределения заряда в обеих связях от цилиндрической симметрии невелико.

Критическая точка (3, +1) кольца отсутствует, то есть возможное, казалось бы, замыкание трёхчленного квазицикла не проявляется в топологических характеристиках электронной плотности и не служит доводом в пользу трактовки взаимодействия O1...H3 как водородной связи.

Для гидропероксид-аниона  $^-\text{OOH}$  на основе геометрии, оптимизированной методом HF/6-311++G(2d,2p) [8, 9, 25, 26], нами без учёта заряда рассчитаны ван-дер-ваальсова поверхность [60–62] (равная  $150.72 \text{ \AA}^2$ , по данным приближённого подхода [60, 61], и  $130.11 \text{ \AA}^2$ , по результатам оценки Grid-методом [62]) и объём [62, 63] ( $139.54 \text{ \AA}^3$ ) молекулярной системы, а также рефракция [64, 65] ( $4.22 \text{ \AA}^3$ ), поляризуемость [66] ( $1.59 \text{ \AA}^3$ ) и индекс липофильности (гидрофобности)  $\lg P$  [62, 64, 65, 67, 68] ( $P$  – коэффициент распределения в системе 1-октанол – вода) ( $\lg P = 1.74$ ).

Как показывает значение  $\lg P$ , несомненно завышенное ввиду неучёта суммарного заряда аниона, молекулярная система является промежуточной по родству к воде. Для сравнения отметим, что в случае явно гидрофобных *n*-гексана  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$  (*n*- $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ) и 1-октанола (*n*-октанол)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$  (*n*- $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$ ) величины  $\lg P$  составляют 2.88 и 2.53 соответственно, для гидрофильного метанола  $\text{CH}_3\text{OH}$   $\lg P = -0.27$ , а для воды  $\text{H}_2\text{O}$   $\lg P = -0.51$  [85–87]. Видно тем не менее, что гидропероксид-анион  $^-\text{OOH}$  и в большей степени гидропероксирадикал  $^*\text{OOH}$ , для которого использованная атомно-связево-аддитивная схема [62, 64, 65, 67, 68], не учитывающая заряд, даёт такую же величину  $\lg P$ , более гидрофобны по сравнению с водой и соответственно имеют определённую склонность проникать в липофильные биологические мембраны.

### Заключение

Полученные результаты представляют интерес для последующего обсуждения диффузии (в том числе в непористых и капиллярно-пористых материалах), фильтрации, сорбции, катализа, электрохимического, хроматографического поведения, тонких деталей взаимодействия изученных молекулярных систем с объектами окружающей среды, живыми организмами, прохождения малых молекул через технологические, биологические мембраны и иные пористые тела, протекания реакции пероксидного окисления липидов и других биохимических процессов. Сказанным не ограничивается перечень возможного применения полученных в настоящей работе характеристик размера, пространственной и электронной структуры рассмотренных частиц.

### Благодарности

Авторы благодарят заведующего лабораторией квантовой химии отдела строения и реакционной способности органических соединений Научно-исследовательского института физической и органической химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет» (ЮФУ) (г. Ростов-на-Дону) доктора химических наук, профессора Руслана Михайловича Миняева за ценные советы.

### Список литературы

1. Владимиров Ю. А., Арчаков А. И. Перекисное окисление липидов в биологических мембранах / отв. ред. Г. М. Франк. М.: Наука, 1972. 252 с.





2. Свободнорадикальное окисление липидов в норме и патологии : материалы симпозиума (Москва, 2–4 июня, 1976) ; отв. ред. Ю. М. Петрусевич. М. : Наука. Гл. ред. восточ. лит., 1976. 200 с.
3. *Барабой В. А., Орёл В. Э., Карнаух И. М.* Перекисное окисление и радиация / отв. ред. Д. М. Гродзинский. Киев : Наук. думка, 1991. 256 с.
4. *Волкова Н. П., Воспелникова Н. Д., Силаева С. А., Голенченко В. А., Рубцова Г. В., Павлова Н. А., Авдеева Л. В., Губарева А. Е., Алейникова Т. Л., Воробьева С. А., Андрианова Л. Е., Силюянова С. Н., Лесничук С. А., Осипов Е. В., Лихачёва Н. В., Корлякова О. В., Зезеров Е. Г., Титова Т. А.* Биохимия. Краткий курс с упражнениями и задачами / под ред. Е. С. Северина, А. Я. Николаева. М. : ГЭОТАР-Медиа, 2005. 448 с. (XXI век).
5. *Алейникова Т. Л., Авдеева Л. В., Андрианова Л. Е., Белушкина Н. Н., Волкова Н. П., Воробьева С. А., Голенченко В. А., Губарева А. Е., Корлякова О. В., Лихачева Н. В., Павлова Н. А., Рубцова Г. В., Силаева С. А., Силюянова С. Н., Титова Т. А.* Биохимия / под ред. Е. С. Северина. М. : ГЭОТАР-Медиа, 2006. 784 с.
6. *Владимиров Ю. А., Потапенко А. Я.* Физико-химические основы фотобиологических процессов. М. : Дрофа, 2006. 287 с.
7. Lipid Peroxidation / M. Repetto, J. Semprine, A. Boveris, V. D. Kancheva, O. T. Kasaikina, H. Ali Hassan, M. Abd El-Aal, P. M. González, N. E. Piloni, S. Puntarulo, M. Ilie, D. Margină, J. Sochor, B. Ruttkay-Nedecky, P. Babula, V. Adam, J. Hubalek, R. Kizek, B. Kaurinovic, M. Popovic, N. Fagali, A. Catalá, N. Mimica-Dukić, N. Simin, E. Svirčev, D. Orčić, I. Beara, M. Lesjak, B. Božin, K. Jaarin, Y. Kamisah, T. Toyosaki, G. Nieto, G. Ros, J.G. Kiang, R. Fukumoto, N. V. Gorbunov, M. A. Rossi, Y. G. Özkaya, M. C. Carrillo, M. de Luján Alvarez, J. P. Parody, A. D. Quiroga, M. P. Ceballos, T. Sousa, J. Afonso, A. Albino-Teixeira, F. Carvalho, J. C. Fantinelli, I.A. Pérez-Núñez, L.F. González Arbeláez, S. M. Mosca, N. J. Pillon, Ch. O. Soulage, A. Naudí, M. Jové, V. Ayala, O. Ramírez, R. Cabré, J. Prat, M. Portero-Otin, I. Ferrer, R. Pamplona, B. Kisic, D. Miric, L. Zoric, A. Ilic, I. Shimizu, N. Shimamoto, K. Saiki, M. Furujo, K. Osawa, N. P. Kanunnikova, N. Z. Bashun, A. G. Moiseenok, M. C. Vagula, E. M. Konieszko / ed. by A. Catalá. InTech, 2012. 546 p. URL: <http://www.intechopen.com/books/lipid-peroxidation>.
8. *Цирельсон В. Г.* Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твёрдые тела. М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. 496 с. (Учебник для высшей школы).
9. *Ермаков А. И.* Квантовая механика и квантовая химия. М. : Изд-во Юрайт ; ИД Юрайт, 2010. 555 с.
10. *Pople J. A., Binkley J. S., Seeger R.* Theoretical Models Incorporating Electron Correlation // Intern. J. Quantum Chem. Supplement : Proc. of the Intern. Symp. on Quantum Biology and Quantum Pharmacology. 1976. Vol. 10, № S10. P. 1–19.
11. *Pople J. A., Seeger R., Krishnan R.* Variational Configuration Interaction Methods and Comparison with Perturbation Theory // Intern. J. Quantum Chem. Supplement: Proc. of the Intern. Symp. on Atomic, Molecular, and Solid-State Theory, Collision Phenomena, and Computational Methods. 1977. Vol. 12, № S11. P. 149–163.
12. *Krishnan R., Schlegel H. B., Pople J. A.* Derivative Studies in Configuration-Interaction Theory // J. Chem. Phys. 1980. Vol. 72, № 8. P. 4654–4655.
13. *Pople J. A., Head-Gordon M., Raghavachari K.* Quadratic Configuration Interaction. A General Technique for Determining Electron Correlation Energies // J. Chem. Phys. 1987. Vol. 87, № 10. P. 5968–5975.
14. *Šížek J.* On the Use of the Cluster Expansion and the Technique of Diagrams in Calculations of Correlation Effects in Atoms and Molecules // Adv. Chem. Phys. Correlation Effects in Atoms and Molecules. 1969. Vol. 14. P. 35–89.
15. *Purvis G. D., Bartlett R. J.* A Full Coupled-Cluster Singles and Doubles Model : The Inclusion of Disconnected Triples // J. Chem. Phys. 1982. Vol. 76, № 4. P. 1910–1918.
16. *Scuseria G. E., Janssen C. L., Schaefer H. F. III* An Efficient Reformulation of the Closed-Shell Coupled Cluster Single and Double Excitation (CCSD) Equations // J. Chem. Phys. 1988. Vol. 89, № 12. P. 7382–7387.
17. *Scuseria G. E., Schaefer H. F. III* Is Coupled Cluster Singles and Doubles (CCSD) More Computationally Intensive Than Quadratic Configuration Interaction (QCISD)? // J. Chem. Phys. 1989. Vol. 90, № 7. P. 3700–3703.
18. *Шлютер М., Шэм Л.* Теория функционала плотности // Физика за рубежом : сб. науч.-поп. ст. Теория поля. Жидкие кристаллы. Физика твёрдого тела. Астро- и геофизика. Новости физики / А. Сингер, Дж. Литстер, Р. Биржено, П. Першан, Э. Сеймалски, У. Бринкмен, П. Клейдис, Р. Пиндак, Д. Монктон, Дж. Волф, Дж. Филипс, М. Шлютер, Л. Шэм, Г. Ньюкирк, К. Фрейзиер ; пер. с англ. Л. М. Блинова, Д. В. Гальцова, К. А. Кикоина, А. В. Когана, Е. З. Мейлихова. М. : Мир, 1983. С. 179–203.
19. *Koch W., Holthausen M. C.* A Chemist's Guide to Density Functional Theory. Toronto : Willey-VCH, 2001. 293 p.
20. *Кон В.* Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности // Успехи физ. наук. 2002. Т. 172, № 3. С. 336–348.
21. *Sousa S. F., Fernandes P. A., Ramos M. J.* General Performance of Density Functionals // J. Phys. Chem. A. 2007. Vol. 111, № 42. P. 10439–10452.
22. *Becke A.D.* Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior // Phys. Rev. A. 1988. Vol. 38, № 6. P. 3098–3100.
23. *Becke A. D.* Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98, № 7. P. 5648–5652.
24. *Lee C., Yang W., Parr R. G.* Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 37, № 2. P. 785–789.



25. *Krishnan R., Binkley J. S., Seeger R., Pople J. A.* Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XX. A Basis Set for Correlated Wave Functions // *J. Chem. Phys.* 1980. Vol. 72, № 1. P. 650–654.
26. *McLean A. D., Chandler G. S.* Contracted Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations. I. Second Row Atoms,  $Z = 11-18$  // *J. Chem. Phys.* 1980. Vol. 72, № 10. P. 5639–5648.
27. *Reed A. E., Curtiss L. A., Weinhold F.* Intermolecular Interactions from a Natural Bond Orbital, Donor-Acceptor Viewpoint // *Chem. Rev.* 1988. Vol. 88, № 6. P. 899–926.
28. *Немухин А. В., Вейнхольд Ф.* Концепция Льюиса в современной квантовой химии // *Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева)*. 1994. Т. 38, № 6. С. 5–11.
29. *Weinhold F., Landis C. R.* Valency and Bonding : A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective. Cambridge : Cambridge Univ. Press, 2005. 760 p.
30. *Mayer I.* Bond Orders and Energy Components : Extracting Chemical Information from Molecular Wave Functions. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2016. 229 p.
31. *Glendening E. D., Reed A. E., Carpenter J. E., Weinhold F. A.* NBO Version 3.1, 1995.
32. *Head-Gordon M., Pople J. A., Frisch M. J.* MP2 Energy Evaluation by Direct Methods // *Chem. Phys. Lett.* 1988. Vol. 153, № 6. P. 503–506.
33. *Christiansen O.* Møller – Plesset Perturbation Theory for Vibrational Wave Functions // *J. Chem. Phys.* 2003. Vol. 119, № 12. P. 5773–5781.
34. *Del Ben M., Hutter J., Vandevondele J.* Second-Order Møller – Plesset Perturbation Theory in the Condensed Phase : An Efficient and Massively Parallel Gaussian and Plane Waves Approach // *J. Chem. Theory Comput.* 2012. Vol. 8, № 11. P. 4177–4188.
35. *Ochi M., Tsuneyuki Sh.* Second-Order Møller – Plesset Perturbation Theory for the Transcorrelated Hamiltonian Applied to Solid-State Calculations // *Chem. Phys. Lett.* 2015. Vol. 621. P. 177–183.
36. *Schlegel H. B., McDouall J. J. W.* Do You Have SCF Stability and Convergence Problems? // *Computational Advances in Organic Chemistry* / eds. C. Ögretir, I. G. Csizmadia. The Netherlands : Kluwer Academic, 1991. P. 167–185 (NATO-ASI Series C 330).
37. *Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J. A., Jr., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas O., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., Fox D. J.* Gaussian 09, Revision E.01. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2013.
38. *Bader R. F. W.* Atoms in Molecules // *Acc. Chem. Res.* 1985. Vol. 18, № 1. P. 9–15.
39. *Bader R. F. W.* The Quantum Mechanical Basis of Conceptual Chemistry // *Monatsh. Chem.* 1985. Bd 136, № 6. S. 819–854.
40. *Бейдер Р.* Теория молекулярной структуры // *Химические приложения топологии и теории графов* / Р. Меррифилд, Х. Симмонс, Д. Волба, Дж. Дугунджи, Р. Бейдер, О. Синаноглу, П. Межей, Р. Кинг, М. Мак-Глинчи, Й. Таль, А. Тернер, Д. Руврэ, В. Магнусон, Д. Харрис, С. Бейсак, М. Рандич, Дж. Краус, Б. Дзенова-Джерман-Блазич, С. Бертц, М. Бариш, Дж. Яшари, Р. Лалл, В. Шривастава, Н. Тринайстич, У. Херндон, К. Баласубраманиан, Г. Джонс, Э. Ллойд, У. Татт, А. Дей, Р. Маллион, М. Ригби, Х. Отмер, Р. Томас, Б. Кларк, О. Рёсслер, Дж. Хадсон, Х. Дегн, Р. Лартер, Л. Пьюзнер, П. Плятт, Е. Хасс, П. Селлерс, Д. Клейн, В. Зайтц, Л. Квинтас, С. Сваминатан, Х. Мартиненц, К. Триндл, Р. Гиван ; ред. Р. Кинг; пер. с англ. М. Н. Глуховцева; под ред. Ю. А. Жданова. М. : Мир, 1987. С. 54–71 (*Bader R. F. W.* A Theory of Molecular Structure // *Chemical Applications of Topology and Graph Theory: A Collection of Papers from a Symposium Held at the University of Georgia. Athens, Georgia, USA, 18–22 April, 1983* / ed. by R. B. King. Amsterdam ; Oxford ; N.Y. ; Tokyo : Elsevier Science Ltd, 1983. P. 40–56 (Studies in Physical and Theoretical Chemistry 28)).
41. *Bader R. F. W.* From Schrödinger to Atoms in Molecules // *Pure Appl. Chem.* 1988. Vol. 60, № 2. P. 145–155.
42. *Bader R. F. W.* A Quantum Theory of Molecular Structure and Its Applications // *Chem. Rev.* 1991. Vol. 91, № 5. P. 893–928.
43. *Bader R. F. W., Popelier P. L. A., Keith T. A.* Die Theoretische Definition einer funktionellen Gruppe und das Paradigma des Molekülorbitals // *Angew. Chem.* 1994. Bd 106, № 6. S. 647–659.
44. *Popelier P. L. A.* Atoms in Molecules : An Introduction. L. : Prentice Hall, 2000. 184 p.
45. *Бейдер Р.* Атомы в молекулах : Квантовая теория / пер. с англ. Е. С. Апостоловой, М. Ф. Боброва, К. Ю. Супоницкого, К. А. Лысенко, И. И. Воронцова ; под ред. М. Ю. Антипина, В. Г. Цирельсона. М. : Мир, 2001. 532 с. (*Bader R. F. W.* Atoms in Molecules : A Quantum Theory. N.Y. : Oxford Univ. Press, 1994. 458 p. (The Intern. Ser. of Monographs on Chemistry. № 22)).
46. *Mohalle J. R.* Molecular Structure and Bader's Theory // *Theoret. Chem. Acc. : Theory, Computation, and Modeling (Theoret. Chim. Acta)*. 2002. Vol. 107, № 6. P. 372–374.
47. *Bader R. F. W.* Everyman's Derivation of the Theory of Atoms in Molecules // *J. Phys. Chem. A*. 2007. Vol. 111, № 32. P. 7966–7972.
48. *Бушмаринов И. С., Лысенко К. А., Антипин М. Ю.*



- Энергия атомов в теории «атомы в молекулах» и её использование для решения химических задач // Успехи химии. 2009. Т. 78, № 4. С. 307–327 (*Bushmarinov I. S., Lyssenko K. A., Antipin M. Yu.* Atomic Energy in the «Atoms in Molecules» Theory and Its Use for Solving Chemical Problems // Russ. Chem. Rev. 2009. Vol. 78, № 4. P. 283–302).
49. *Keith T. A.* AIMAll (Version 16.10.31). URL: <http://aim.tkristmill.com>.
  50. *Жидомиров Г. М., Багатурьянц А. А., Абронин И. А.* Прикладная квантовая химия. Расчёты реакционной способности и механизмов химических реакций. М.: Химия, 1979. 296 с.
  51. *Симкин Б. Я., Шейхет И. И.* Расчёты эффектов сольватации // Физическая химия. Современные проблемы. Ежегодник / Я. М. Колотыркин, А. Г. Мержанов, Е. Д. Шукин, Л. С. Брюханова, Н. В. Перцов, М. В. Алфимов, В. Ф. Разумов, Л. О. Атовмян, Е. А. Укше, А. Н. Пряхин, Б. Я. Симкин, И. И. Шейхет, В. И. Минкин, Р. М. Миняев; ред. коллегия: Х. С. Багдасарьян, В. С. Багоцкий, М. В. Базилевский, А. Л. Бучаченко, И. В. Верещинский (зам. председателя), П. М. Зоркий, Я. М. Колотыркин (председатель), Н. П. Мостовенко (отв. секретарь), Ю. А. Пентин, О. М. Полторац, С. Я. Пшежецкий, А. И. Русанов, А. И. Шатенлтейн; под ред. и с предисл. Я. М. Колотыркина. М.: Химия, 1983. С. 148–179.
  52. *Симкин Б. Я., Шейхет И. И.* Квантовохимическая и статистическая теория растворов. Вычислительные методы и их применение. М.: Химия, 1989. 256 с.
  53. Continuum Solvation Models in Chemical Physics: From Theory to Applications / eds. B. Mennucci, R. Cammi. Weinheim: Wiley-VCH, 2007. 636 p.
  54. *Onsager L.* Electric Moments of Molecules in Liquids // J. Amer. Chem. Soc. 1936. Vol. 58, № 8. P. 1486–1493.
  55. *Miertus S., Scrocco E., Tomasi J.* Electrostatic Interaction of a Solute with a Continuum. A Direct Utilization of *Ab Initio* Molecular Potentials for the Prevision of Solvent Effects // Chem. Phys. 1981. Vol. 55, № 1. P. 117–129.
  56. *Tomasi J., Persico M.* Molecular Interactions in Solution: An Overview of Methods Based on Continuous Distributions of the Solvent // Chem. Rev. 1994. Vol. 94, № 7. P. 2027–2094.
  57. *Liu Junjun, Kelly C. P., Goren A. C., Marenich A. V., Cramer Ch. J., Truhlar D. G., Zhan Chang-Guo.* Free Energies of Solvation with Surface, Volume, and Local Electrostatic Effects and Atomic Surface Tensions to Represent the First Solvation Shell // J. Chem. Theory Comput. 2010. Vol. 6, № 4. P. 1109–1117.
  58. *Pankratov A. N., Tsvileva O. M.* In silico Confirmation of the More Active Player Involved in Sulpho-to-seleno Amino Acid Transformations in Mushrooms // Current Phys. Chem. 2016. Vol. 6, № 3. P. 210–223.
  59. HyperCube, Inc. URL: <http://www.hyper.com>.
  60. *Hasel W., Hendrickson Th.F., Still W.C.* A Rapid Approximation to the Solvent-Accessible Surface Areas of Atoms // Tetrahedron Computer Methodology. 1988. Vol. 1, № 2. P. 103–116.
  61. *Still W. C., Tempczyk A., Hawley R. C., Hendrickson Th. F.* Semianalytical Treatment of Solvation for Molecular Mechanics and Dynamics // J. Amer. Chem. Soc. 1990. Vol. 112, № 16. P. 6127–6129.
  62. *Bodor N., Gabanyi Z., Wong Chu-Kuok.* A New Method for the Estimation of Partition Coefficient // J. Amer. Chem. Soc. 1989. Vol. 111, № 11. P. 3783–3786.
  63. *Gavezotti A.* The Calculation of Molecular Volumes and the Use of Volume Analysis in the Investigation of Structured Media and of Solid-State Organic Reactivity // J. Amer. Chem. Soc. 1983. Vol. 105, № 16. P. 5220–5225.
  64. *Ghose A. K., Crippen G. M.* Atomic Physicochemical Parameters for Three-Dimensional-Structure-Directed Quantitative Structure – Activity Relationships. 2. Modeling Disperse and Hydrophobic Interactions // J. Chem. Inf. Comput. Sci. 1987. Vol. 27, № 1. P. 21–35.
  65. *Viswanadhan V. N., Ghose A. K., Revankar G. N., Robins R. K.* Atomic Physicochemical Parameters for Three Dimensional Structure Directed Quantitative Structure – Activity Relationships. 4. Additional Parameters for Hydrophobic and Dispersive Interactions and Their Application for an Automated Superposition of Certain Naturally Occurring Nucleoside Antibiotics // J. Chem. Inf. Comput. Sci. 1989. Vol. 29, № 3. P. 163–172.
  66. *Miller K. J.* Additivity Methods in Molecular Polarisability // J. Amer. Chem. Soc. 1990. Vol. 112, № 23. P. 8533–8542.
  67. *Ghose A. K., Crippen G. M.* Atomic Physicochemical Parameters for Three-Dimensional Structure-Directed Quantitative Structure–Activity Relationships. I. Partition Coefficients As a Measure of Hydrophobicity // J. Comp. Chem. 1986. Vol. 7, № 4. P. 565–577.
  68. *Ghose A. K., Pritchett A., Crippen G. M.* Atomic Physicochemical Parameters for Three Dimensional Structure Directed Quantitative Structure – Activity Relationships III: Modeling Hydrophobic Interactions // J. Comp. Chem. 1988. Vol. 99, № 1. P. 80–90.
  69. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография / пер. с англ. Е. Л. Розенберга, С. И. Коппель. М.: Мир, 1976. 543 с. (*Gordon A. J., Ford R. A.* The Chemist's Companion. A Handbook of Practical Data, Techniques, and References. N.Y.; L.; Sydney; Toronto: A Wiley-Interscience Publication, John Wiley and Sons, 1973. 560 p.).
  70. *Churakov A. V., Prikhodchenko P. V., Ovadia L., Medvedev A. G., Tripol'skaya T. A., Vener M. V.* A Model Proton-Transfer System in the Condensed Phase:  $\text{NH}_4^+\text{OOH}^-$ , A Crystal with Short Intermolecular H-Bonds // J. Chem. Phys. 2010. Vol. 133, № 16. Article 164506. 9 p.
  71. *Ахметов Н. С.* Общая и неорганическая химия. М.: Высш. шк.; Изд. центр «Академия», 2006. 743 с.
  72. *Klopman G.* Chemical Reactivity and the Concept of Charge- and Frontier-Controlled Reactions // J. Amer. Chem. Soc. 1968. Vol. 90, № 2. P. 223–234.
  73. *Хьюи Дж.* Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность / пер. с англ.





- Л. Ю. Аликберовой, Н. И. Козловой, Н. С. Рукк, Е. В. Савинкиной, А. А. Цветкова; под общ. ред. Б. Д. Стёпина, Р. А. Лидина. М.: Химия, 1987. 696 с. (Huheey J. E. Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity. N.Y.; Cambridge; Philadelphia; San Francisco; L.; Mexico City; São Paulo; Sydney: Harper & Row, Publishers, 1983. Более позднее издание: Huheey J. E., Keiter E. A., Keiter R. L. Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity. Prentice Hall, 1997. 964 p.).
74. Лути А., Чубар Б. Солевые эффекты в органической и металлоорганической химии / пер. с фр. А. К. Шиловой; под ред. А. Е. Шилова; предисл. Р. Коррю. М.: Мир, 1991. 376 с. (Loupy A., Tchoubar B. Effets de Sels en Chimie Organique et Organométallique / Préface R. Corriu. Paris: Dunod Université, 1988. Более позднее издание: Loupy A., Tchoubar B. Salt Effects in Organic and Organometallic Chemistry / Preface R. Corriu. Weinheim; N.Y.: VCH, 1992. 315 p.).
75. Днепровский А. С., Темникова Т. И. Теоретические основы органической химии. Строение, реакционная способность и механизмы реакций органических соединений. Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1991. 560 с.
76. Горелик М. В., Эфрос Л. С. Основы химии и технологии ароматических соединений. М.: Химия, 1992. 640 с.
77. Панкратов А. Н. Кислоты и основания в химии. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 2006. 196 с.
78. Fleming I. Molecular Orbitals and Organic Chemical Reactions: Student Edition. L.; UK: John Wiley & Sons, Ltd., 2009. 378 p.
79. Дьюар М., Догерти Р. Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии / пер. с англ. Б. А. Руденко, Э. П. Серебрякова, О. С. Чижова; под ред. Л. А. Яновской. М.: Мир, 1977. 696 с. (Dewar M. J. S., Dogherty R. C. The PMO Theory of Organic Chemistry. N.Y.: A Plenum/Rosetta Edition, Plenum Press, 1975. 576 p.).
80. Fernández F. M. Introduction to Perturbation Theory in Quantum Mechanics. Boca Raton: CRC Press, Inc., 2000. 288 p.
81. Зефирюв Ю. В., Зоркий П. М. Новые применения вандер-ваальсовых радиусов в химии // Успехи химии. 1995. Т. 64, № 5. С. 446–461 (Zefirov Yu. V., Zorky P. M. New Applications of van der Waals Radii in Chemistry // Russ. Chem. Rev. 1995. Vol. 64, № 5. P. 415–428).
82. Пиментел Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь / пер. с англ. М. О. Буланина, Г. С. Денисова, Д. Н. Щепкина; под ред. В. М. Чулановского. М.: Мир, 1964. 463 с. (Pimentel G. C., McClellan A. L. The Hydrogen Bond / Linus Pauling, Ed. San Francisco; L.: W. H. Freeman, 1960. 475 p.).
83. Does Hydrogen Peroxide Exhibit Intramolecular Hydrogen Bonding Interactions? // Chemistry Stack Exchange. URL: <http://chemistry.stackexchange.com/questions/6694/does-hydrogen-peroxide-exhibit-intramolecular-hydrogen-bonding-interactions>.
84. Cremer D., Kraka E. A Description of the Chemical Bond in Terms of Local Properties of Electron Density and Energy // Croatica Chem. Acta. 1984. Vol. 57, № 6. P. 1259–1281: Conceptual Quantum Chemistry: Models and Applications. Special Subject Issues of Croatica Chemica Acta / Volumes ed. by Z. B. Maksić. 1984. Vol. 57, № 5 and 6. P. 765–1674.
85. Pankratov A. N. Electronic Structure and Reactivity of Inorganic, Organic, Organoelement and Coordination Compounds: An Experience in the Area of Applied Quantum Chemistry // Quantum Chemistry Research Trends / J. S. M. Anderson, S. Tolosa Arroyo, P. W. Ayers, J. C. Cescio, A. L. A. Fonseca, A. Hidalgo García, C. Kozmutza, J. A. Sansón Martín, R. D. Muhandirange, D. L. Nascimento, F. S. Ortiz, A. N. Pankratov, J. E. Pérez, M. V. Putz, J. I. Rodriguez, Yun Shi, O. E. Taurian, D. C. Thompson, L. Udvardi, J. H. van Lenthe, I. Varga, J. B. Wang, Hai-tao Zhang, Zheng-yu Zhou / ed. M. P. Kaisas. N.Y.: Nova Science Publishers, Inc., 2007. P. 57–125.
86. Pankratov A. N. Azo-Coupling Reactions Used in Analytical Chemistry: The Role of Reactants, Intermediates, and Aqueous Medium // Helvetica Chim. Acta. 2004. Vol. 87, № 6. P. 1561–1573.
87. Панкратов А. Н. Аналитические реакции азосочетания: взгляд с точки зрения квантовой химии // Журн. аналит. химии. 2005. Т. 60, № 10. С. 1036–1046 (Pankratov A. N. Analytical Azo Coupling Reactions: A Quantum-Chemical Consideration // J. Analyt. Chem. 2005. Vol. 60, № 10. P. 920–929).

**Образец для цитирования:**

Панкратов А. Н., Хмельёв С. С., Цивилева О. М., Цымбал О. А. Структура гидропероксид-аниона с точки зрения квантовой химии // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2017. Т. 17, вып. 2. С. 143–154. DOI: 10.18500/1816-9775-2017-17-2-143-154.

**Cite this article as:**

Pankratov A. N., Khmelev S. S., Tsivileva O. M., Tsymbal O. A. Structure of Hydroperoxide Anion from the Viewpoint of Quantum Chemistry. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2017, vol. 17, iss. 2, pp. 143–154 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2017-17-2-143-154.