



Уравнения регрессии для молярных коэффициентов поглощения, относительной интенсивности флуоресценции и фосфоресценции пирена от концентрации органических добавок

Растворитель	ε ($\lambda = 336$ нм) $\cdot 10^{-5}$	$I_{\text{фл}}$ ($\lambda = 397$ нм)	$I_{\text{фосф}}$ ($\lambda = 596$ нм)
Ацетонитрил	$18 C_{\text{асп}} + 2.9$	$5.7 C_{\text{асп}} + 1$	$4.2 C_{\text{асп}} + 1$
Ацетон	$1.3 C_{\text{ас}} + 2.9$	$0.05 C_{\text{ас}} + 1$	$0.04 C_{\text{ас}} + 1$
Гексан	$1.4 C_{\text{h}} + 2.9$	$0.01 C_{\text{h}} + 1$	$0.03 C_{\text{h}} + 1$
Этанол	$0.8 C_{\text{et}} + 2.9$	$0.96 C_{\text{et}} + 1$	-

Таким образом, на основе полученных результатов напрашивается вывод, что присутствие органических растворителей может оказывать заметное влияние на спектральные характеристики молекул ПАУ, что является нежелательным, поэтому при люминесцентном определении пирена и других представителей этого ряда следует избегать введения добавок растворителей. Среди рассмотренных растворителей наименьшим влиянием на спектральные свойства обладают гексан и ацетон, которые могут быть рекомендованы для проведения пробоподготовки ПАУ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проекты 45432, 45166).

Библиографический список

1. Cline Love L.J., Skrilec M. // *Anal. Chem.* 1981. V.53. P.1872–1875.
2. Ramis Ramos G., Khasawneh I.M., Garcia-Alvarez-Coque M.C., Winefordner J.D. // *Talanta*. 1988. V.35. P.41–46.
3. Melnikov G., Shtykov S., Goryacheva I. // *Anal. Chim. Acta*. 2001. V.439. P.81–86.
4. Yansheng W., Weijun J., Rohua Z., Changsong L., Sushe Z. // *Talanta*. 1994. V.41. P.1617–1621.
5. Kim H., Crouch S.R. // *Anal. Chem.* 1990. V.62. P.2365–2369.
6. Tringali A.E., Kim S.K., Brenner H.C. // *J. of Luminescence*. 1999. V.81. P.85–100.
7. Almgren M., Lofroth J.E., Van Stam J. // *J. Phys. Chem.* 1986. V.90. P.4431–4437.
8. Pandey S., Roy L.E., Acree W.E., Fetzer J.C. // *Talanta*. 1999. V.48. P.1103–1110.
9. Femia R.A., Cline Love L.J. // *Anal. Chem.* 1984. V.56. P.327–331.
10. Tachibana M., Tani K., Koizumi H. // *J. of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*. 2000. V.37. P.209–218.
11. Patra D., Mishra A.K. // *Talanta*. 2001. V.55. P.143–153.
12. Long-Di L., Wen-Qing L., Ai-Jun T. // *Spectrochim. Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2001. V.5. P.1261–1270.
13. Madichie C., Greenway G.M., McCreddy T. // *Anal. Chim. Acta*. 1999. V.392. P.39–46.
14. Hayon E., Treinin A., Wilf J. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1972. V.94. P.47–57.

УДК 539.193 + 541.6 + 543

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ СООТНОШЕНИЯ СТРУКТУРА – СВОЙСТВО: КРАТКИЙ ОБЗОР НАУЧНОГО НАПРАВЛЕНИЯ

А.Н. Панкратов

Саратовский государственный университет,
кафедра аналитической химии и химической экологии
E-mail: PankratovAN@chem.sgu.ru

Представлен краткий обзор развиваемого автором научного направления. Обсуждены результаты установления предсказательных количественных соотношений структура–свойство, исследования связи реакционной способности веществ с электронным строением молекул, выяснения механизмов химических реакций и учета влияния среды на их протекание, решения других интерпретационных задач химии. Затронуты вопросы систематизации и обобщения информационных ресурсов по естественным наукам, по экологии.



Reactivity and quantitative structure – property relationships:
a brief review of the line of scientific inquiry

A.N. Pankratov

A brief overview of the author's line of scientific inquiry has been presented. Discussed are results of the establishment of predictive structure – property relationships, the study of relationship between the substances reactivity and the molecules electronic structure, the elucidation of mechanisms of chemical reactions and the allowance for medium effects on their proceeding, the solving of other interpretational tasks of chemistry. The problems of systematization and generalization of the information resources on natural sciences, on ecology are also involved.



Главная задача химии сегодня и в будущем – предсказать течение химического процесса во времени и его конечный результат на основе сведений о строении и свойствах молекулярных систем реагентов, интермедиатов, продуктов, а также о переходных состояниях, то есть получить информацию о механизме химической реакции. Прогностическая функция химии определяет ситуацию, при которой на передний план выступает необходимость выявления зависимости физико-химических свойств и реакционной способности веществ от строения их молекул и внешних факторов, прежде всего среды (растворителя). По мнению профессора, академика РАН Н.С. Зефирова, проблема связи структура–свойство – самая важная в химии и, может быть, в естествознании. Актуальность названной проблемы особенно высока в условиях, когда, по выражению профессора, академика РАН В.И. Минкина, произошла мутация химии.

Все большее значение в химии для единого подхода к двум важнейшим химическим проблемам – конструированию барьеров реакций и молекулярному дизайну, для объяснения региоселективности и амбивалентности (нуклеофильно-электрофильной дихотомии) [1, 2 и др.], для описания и моделирования химической связи, свойств молекул и кристаллов [3], межмолекулярных взаимодействий [3], экстракции [4], для рассмотрения химических объектов и явлений с позиций общей теории систем [3] приобретает концепция электроотрицательности [5, 6]. Анализ электронных эффектов атомных групп в молекулах исключительно важен для исследования физико-химических, аналитических свойств веществ и молекул, реакционной способности, катализа, сольватации.

Одно из научных направлений, развиваемых на кафедре аналитической химии и химической экологии СГУ в неразрывной взаимосвязи с проблемами аналитики, формулируется следующим образом: нахождение количественных соотношений структура–свойство в рядах неорганических, органических, элементоорганических, координационных соединений; установление связи реакционной способности с электронным строением молекул на основе углубления представлений об электронных эффектах,

электроотрицательности атомных групп, водородной связи, обобщения воззрений на механизмы реакций (включая окисление амिनосоединений, азосочетание, комплексообразование, ионную ассоциацию, таутомеризацию, перенос протона и «гидрид-иона»), на региоселективность реакций гомолитического (окислительного и восстановительного) сочетания веществ различных классов; изучение влияния среды на протекание химических процессов; систематизация и обобщение сведений об информационных ресурсах по естественным наукам, по экологии.

В 1997 г. сведения о названном научном направлении вошли в базу данных научных контактов (*Science Contacts Database*) издания *Science International* (Кембридж). Автор являлся рецензентом статей, представленных для опубликования в *Journal of the American Chemical Society*, *Journal of Coordination Chemistry*. В 2005 г. номинирован на избрание членом Американского химического общества. Осуществляется научное сотрудничество с учеными в России и за ее пределами.

В разные периоды исследования выполнялись и проводятся с помощью таких методов, как электронная абсорбционная и флуоресцентная, ИК, ЯМР, ЯКР, ЭПР спектроскопия, масс-спектрометрия, вторично-ионная масс-спектрометрия, хроматография, хромато-масс-спектрометрия, вольтамперометрия, потенциометрия, электрофорез, рассмотрение кинетики реакций, методы квантовой химии (*ab initio*, DFT и полуэмпирические) и молекулярной механики.

Автором опубликовано свыше 500 трудов, включая статьи в *Helvetica Chimica Acta*, *Canadian Journal of Chemistry*, *The Journal of Physical Chemistry A*, *Journal of Molecular Structure*, *Theochem*, *International Journal of Quantum Chemistry*, *Monatshefte für Chemie*, *Journal of Coordination Chemistry*, *Heteroatom Chemistry*, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, *International Journal of Molecular Sciences*, *Journal of Biochemistry and Molecular Biology*, *Food Technology and Biotechnology*, *Online Information Review*, *Internet Journal of Chemistry*, *Journal of the Serbian Chemical Society*, *Croatica Chemica Acta*, *Afinidad* и др., в академических журналах России и ближнего зарубежья. Многие оригинальные статьи в журналах, не



налагающих ограничения на библиографию, содержат существенные элементы обзоров. Статьи в центральных рецензируемых журналах регулярно печатаются начиная с 1984 г. Защищены 6 кандидатских диссертаций, две были подготовлены к защите. Автор статьи являлся научным консультантом докторской диссертации В.К. Чеботарева, защищенной в 2003 г. Под научной редакцией автора вышли два сборника статей.

В рамках обсуждаемого научного направления работают кандидаты химических наук И.М. Учаева, А.Е. Щавлев, аспирант А.В. Шалабай, ассистент СГМУ О.А. Чаплыгина и другие коллеги.

Ниже представлены лишь некоторые научные результаты.

Обоснованы механизмы химического и электрохимического окисления ароматических и гетероциклических аминосоединений [7, 8 и др.]. Установлено, что реакции протекают с образованием радикальных интермедиатов или конечных продуктов, имеют первый порядок как по субстратам, так и по окислителям. Лимитирующая стадия бимолекулярна. Константа скорости второго порядка зависит от кислотности среды, что связано с участием окислителей и (или) субстратов в протолитических равновесиях. Продуктом окисления дифениламина в кислой среде является дикатион N,N'-дифенил-л-дифенохинондиимина [9]. Обсуждены тонкие особенности строения интермедиатов и продуктов окисления аминосоединений, вероятность существования окисленных форм диариламинов в синглетном и триплетном состояниях.

Развит подход к прогнозу избирательности и молекулярному дизайну аналитических редокс-реагентов [10, 11].

Сформулированы закономерности, регулирующие реакционную способность и региоселективность гомолитического (окислительного и восстановительного) сочетания органических веществ [12]. Симбатность направлений электрофильных (нуклеофильных) процессов и реакций окислительного (восстановительного) сочетания многих соединений C_6H_5X , нафталина, антрацена, фенантрена, тиомочевина, N-фенилтиомочевина, карбазола, акридина, акридона, 5,10-

дигидрофеназина, феноксазина, фенотиазина, акридина, катионов N-метилпиридиния, пирилия, тиопирилия закладывается на уровне качественного сходства распределения электронной плотности в молекулах субстратов и спиновой плотности в радикальных интермедиатах [12].

Установлены количественные соотношения, дающие возможность *a priori* оценивать теплоты и свободные энергии образования, энтропии, потенциалы ионизации, сродство к электрону, потенциалы химического и электрохимического окисления и восстановления, величины pK_a , константы устойчивости, дипольные моменты, частоты колебательных спектров, электроотрицательность, индуктивные и мезомерные параметры атомных групп неорганических, органических, элементоорганических, координационных соединений, выходы продуктов и скорости реакций электрофильного, нуклеофильного и радикального ароматического замещения, скорости ферментативного окисления аминов и фенольных субстратов, переноса ионов поверхностно-активных веществ через молекулярные сита [10, 11, 13–26 и др.]. Во всех случаях (сотни зависимостей для сотен молекулярных систем) корреляции не носят формального характера, а имеют четкий физический смысл. На примере хинонов развита методология простой теоретической оценки твердофазных (и в конденсированном состоянии вообще) теплот образования химических соединений.

Методом ЯКР ^{14}N изучено электронное строение атома азота (реакционного центра в редокс-процессах) молекул дифениламина и его 4-метокси-, 2,4,4'-триметокси- и 4-бензоилпроизводных (совместно с Д.Я. Осокиным, КФТИ КНЦ РАН). Неподделанная электронная пара отдает в π -системы ароматических колец 0.18–0.27 электрона, что оставляет ее реакционноспособной по отношению к электрофильной атаке (окисление, протонирование и др.). Изменение заселенности орбитали несвязывающей пары и реакционной способности в электрофильных процессах в указанном ряду соединений происходит в соответствии со знаками мезомерного эффекта метокси- и бензоильной групп. Химические сдвиги в спектрах ЯМР ^{13}C 1-аминогексана,



дифенила, N-метиланилина, дифениламина и его 4-метил-, 4-метокси-, 2-, 3-, 4-нитрозамещенных, фенола, дифенилоксида линейно связаны с зарядами на атомах углерода ароматических колец.

Показано, что заместители в молекулах влияют на реакционную способность мостиковых дифенилов в электрофильных реакциях (протонирование, ацилирование), на скорость окисления диариламинов в основном посредством эффекта поля независимо от природы мостиковых групп (CH_2 , $\text{CH}=\text{CH}$, NH , O , S). Выясняются (*ab initio* и DFT) дальность и специфика действия эффекта электроотрицательности атомных групп в насыщенных системах, последовательность ослабления электроноакцепторных и электронодонорных свойств заместителей в ароматических молекулах, электронная структура молекул соединений ряда анилина.

Изучено (*ab initio* и DFT) влияние внутримолекулярной водородной связи (ВВС) на электронное строение молекул с плоским квазициклом. Установлено, что ВВС приводит к локальному электронному перераспределению в квазицикле по сравнению с конформером без ВВС и соответствующим *пара*-изомером (в случае замещенных бензолов). По-видимому, ВВС не влияет на механизм хелатообразования органических соединений (в том числе аналитических реагентов) с ионами металлов. Однако разрыв ее включается в энергетический эффект реакции, что важно для целевого конструирования аналитических реагентов.

Автором совместно с А.В. Шалабай показано, что для полуколичественной оценки термодинамических характеристик ВВС специально параметризованные полуэмпирические методы квантовой химии (MNDO/H, IMNDO, MNDO/HB, MNDO/M) применительно к системам с планарным квазициклом составляют реальную альтернативу *ab initio* и DFT подходам.

Разработана методика количественного предсказания абсорбционных максимумов в электронных спектрах ненасыщенных соединений [27].

Исследуется влияние электростатического, гидрофобного факторов, гидратации на реакционную способность.

В ходе квантово-химических исследований рассматривается влияние водных и неводных сред на реакционную способность, причем делается это различными способами [24, 28–32 и др.].

1. Явный учет гидратации в приближении супермолекулы. Соответствующие кластеры содержат более 100 молекул воды. При этом плотность распределения молекул воды близка к таковой в ее жидком состоянии. Таким образом, моделируются реальные водные растворы.

Созданы научные основы прогноза аналитических характеристик реакций азосочетания [32]. Выяснено, что реакции являются орбитально-контролируемыми, и их региоселективность однозначно определяется термодинамикой интермедиатов – σ -комплексов, а также влиянием водной среды. Последняя обуславливает высокую позиционную селективность, обеспечивая выбор одного из двух возможных реакционных каналов, предсказанных на основе квантово-химических расчетов изолированных молекулярных систем. Кроме того, водная среда осуществляет селекцию аналитических форм – протонированных продуктов азосочетания, имеющих хинонгидразонное строение. Установлено, что водная среда оказывает значительный эффект (перекрывающий влияние энергетики молекулярных систем реагентов) на скорость реакций катионов 4-карбоксибензол-дiazония, 4-нитробензол-дiazония и 4-сульфобензол-дiazония с дифениламином. Она преимущественно стабилизирует σ -комплекс, возникающий при электрофильной атаке 4-сульфобензол-дiazонием *пара*-положения молекулы дифениламина, и тем самым производит отбор одного из альтернативных маршрутов реакции азосочетания.

На основе квантово-химического исследования показано, что для изолированных молекул аналитических реагентов сульфоталексонов гетероциклическая форма термодинамически более стабильна, чем открытая цвиттер-ионная. Последняя, напротив, преобладает в водной среде [30].

2. Изучение эффектов среды методом самосогласованного реактивного поля (SCRF). С помощью функционалов плотности B3LYP и MPW1K исследована ВВС в 8-гидроксихинолине, сделано сопоставление с цвиттер-



ионным таутомером и ротамером без ВВС. Рассмотрены вращение вокруг связи О–Н и внутримолекулярный протонный перенос. Расчеты произведены на уровнях теории B3LYP/6-31G(d,p), B3LYP/6-311++G(d,p), MPW1K/6-311++G(d,p), MPW1K/6-311++G(2d,3p)/MPW1K/6-311++G(d,p). Влияние среды (бензол, хлороформ, тетрагидрофуран, 1,2-дихлорэтан, ацетон, вода) оценено методом SCRF в рамках модели поляризуемого континуума (PCM) на уровне теории MPW1K/6-311++G(d,p).

Систематически изучена эволюция геометрии, относительных энергий, высот барьеров вращения вокруг связи О–Н и таутомеризации, энергий ВВС и $\Delta G(\text{soln})$. Показано наличие значимых изменений названных характеристик в полярных средах по сравнению с газовой фазой. Энергия водородной связи уменьшается с ростом полярности растворителя. NBO-анализ на уровне теории B3LYP/6-311++G(d,p) показал, что взаимодействие О–Н...N обладает характерными признаками водородного связывания. Наблюдается перенос заряда с несвязывающих электронных пар атомов азота и кислорода в ароматическую систему. Электронная плотность уменьшается на атоме водорода ОН-группы и возрастает на атоме азота, то есть перераспределяется между атомами – непосредственными участниками ВВС. Наши расчеты показали также, что структура и свойства 8-гидроксихинолина могут быть адекватно обсуждены в рамках представлений о гибридизации. Процесс образования цвиттер-иона имеет барьер ~20 ккал/моль (MPW1K/6-311++G(d,p)) в газовой фазе и в растворах. Обратный перенос протона протекает в газовой фазе почти безбарьерно, но со значительным барьером (~5–10 ккал/моль) в полярных средах. Полученные результаты показывают, что реакция цвиттеризации экспериментально трудноосуществима в любой среде.

Предпринято теоретическое квантово-химическое исследование ВВС в 8-меркаптохинолине. Особое внимание уделено вращению вокруг связи S–Н и внутримолекулярному протонному переносу. При этом использовались подходы B3LYP/6-311++G(d,p), B3LYP/6-31+G(2d,2p), MPW1K/6-311++G(d,p), MPW1K/6-31+G(2d,2p), BH&HLYP/6-311++G(d,p), G96LYP/6-311++G(d,p). Наиболее успешный

результат по энергии ВВС (разность сумм электронных и термических энтальпий составляет около 2.3 ккал/моль) был достигнут на уровне теории MPW1K/6-311++G(d,p). Методом SCRF в рамках моделей Онзагера и PCM на уровнях теории MPW1K/6-311++G(d,p) и B3LYP/6-311++G(d,p) изучено влияние растворителя (бензол, 1,2-дихлорэтан, этанол, нитрометан, вода) на энергии ВВС, конформационное равновесие, барьеры вращения, таутомерию. Для изучения ВВС в газовой фазе и водной среде применен анализ натуральных связевых орбиталей (NBO). Протонный перенос при цвиттеризации характеризуется газофазным барьером около 10.5 ккал/моль, а обратный перенос протекает почти безбарьерно.

Исследован двойной протонный перенос при прототропной таутомеризации комплекса 8-меркаптохинолина с одной молекулой воды в газовой фазе и в растворе. Перенос двух протонов осуществляется конценчно и синхронно. Таутомеризация с содействием воды кинетически менее, а термодинамически более предпочтительна по сравнению с переносом одного протона. Как и в случае переноса одного протона, для реакции с содействием воды энергия таутомеризации и высота барьера уменьшаются с ростом диэлектрической постоянной. Последнее указывает на то, что таутомеризация 8-меркаптохинолина протекает быстрее и в большей степени в полярном растворителе [31].

Налицо принципиальные различия в степени влияния электростатических эффектов растворителя на относительную устойчивость различных форм 8-гидроксихинолина и 8-меркаптохинолина. Для первого из названных реагентов определяющим является вклад в устойчивость, внутренне присущий самим конформерам и таутомерам. Напротив, в случае 8-меркаптохинолина полярная среда играет решающую роль в определении относительной стабильности различных форм [31].

Как показывают DFT-расчеты методами B3LYP, MPW1K и B3PW91 с базисными наборами 6-311++G(d,p) и AUG-cc-pVDZ, выполненные автором в сотрудничестве с А.Е. Щавлевым, В.Б. Бородулиным и О.А. Чапыгиной, в 2-пирролидоне внутримолекулярный перенос протона от атома азота к кислороду имеет барьер около 50 ккал/моль,



причем величина его мало зависит от растворителя. Однако концертный синхронный двух-протонный перенос в водородносвязанных димерах 2-пирролидона протекает с низким барьером. Таким образом, прототропная таутомеризация названного соединения происходит по межмолекулярному механизму. Для димеров осуществлены топологический анализ электронной плотности в критических точках связей в рамках квантовой теории «атомы в молекулах» (AIM) Бейдера, анализ NBO, орбитальных взаимодействий, электростатического потенциала. Совокупность проведенных исследований показала, что все изученные системы удовлетворяют критериям водородного связывания. Найдены зависимости между частотой валентного колебания связи N–H (O–H) и ее длиной, между длиной межмолекулярной водородной связи в димере, энергией димеризации и электронной плотностью в критической точке связи. NBO-анализ привел к заключению о том, что во всех комплексах имеют место сильные межмолекулярные взаимодействия типа переноса заряда с неподеленных электронных пар гетероатомов на антисвязывающие орбитали $\sigma^*(\text{N-H})$ и $\sigma^*(\text{O-H})$. Как следствие, заселенность этих антисвязывающих орбиталей довольно высока.

3. Полуэмпирический анализ эффектов среды в приближении точечных диполей.

4. Выявление характера (специфическая и условно-универсальная сольватация) и величины вклада среды из уравнений, связывающих те или свойства веществ в растворе и в газовой фазе.

Оценено дифференциальное влияние водно-органических сред на кислотность тиофенолов [24].

5. Опосредованное выявление вклада среды по отклонению от линейных зависимостей, связывающих экспериментальные значения свойств молекул в растворах (например, величины pK_a) и газофазные характеристики, полученные квантово-химическими методами (в частности, энтальпии и свободные энергии протонного сродства).

Например, результаты подобного рода для некоторых *орто*-замещенных анилинов обсуждены в свете возможной гидрофобной гидратации фрагментов молекул вблизи реакционного центра протонирования.

6. Косвенные суждения о характере гидратной оболочки на основе сведений о степени сосредоточения или делокализации заряда в молекулярной системе.

Решаются разнообразные интерпретационные химические задачи, связанные с изучением реакционной способности веществ.

Предложен подход к квантово-химическому исследованию переноса «гидрид-иона», основанный на анализе соответствия последовательностей изменения потенциалов ионизации, энтальпий и свободных энергий сродства к гидрид-иону, атому водорода и протону молекул субстратов, а также производных от них катионов, катион-радикалов, радикалов, анионов, экспериментально обоснованным рядам «гидридной» подвижности [33].

На примере взаимодействия палладия (II) с хлорид-ионом и пирролин-2-олом (лактимным таутомером 2-пирролидона) обоснована стереонаправленность образования смешаннолигандных комплексов палладия (II) с неорганическими и органическими лигандами. Образующийся первоначально тетрагонально-пирамидальный аддукт с аксиальным органическим лигандом перегруппировывается в интермедиат с экстраординированным аксиальным атомом хлора – прекурсор *цис*-продукта. Термодинамически менее стабильный *цис*-изомер комплекса $[\text{PdCl}_2(\text{Prol})_2]$, где Prol = пирролин-2-ол, образуется вследствие того, что ему структурно предшествует энергетически наиболее предпочтительный интермедиат ассоциативного нуклеофильного замещения. На надмолекулярном уровне *цис*-продукт может стабилизироваться благодаря межмолекулярной диполь-дипольной ассоциации в кристалле [34].

Ab initio исследована электронная структура молекул HOCN, HSCN, HNCO, HNCS и анионов $[\text{OCN}]^-$, $[\text{SCN}]^-$. Показана более высокая термодинамическая стабильность молекул HNCO и HNCS по сравнению с HOCN и HSCN соответственно. Обоснованы ряды изменения силы протолитов: $\text{HSCN} > \text{HOCN}$, $\text{HNCS} > \text{HNCO}$, $\text{HOCN} > \text{HNCO}$, $\text{HSCN} > \text{HNCS}$. Расчеты с учетом электронной корреляции передают общую последовательность изменения протонодонорных свойств: $\text{HSCN} > \text{HOCN} > \text{HNCS} > \text{HNCO}$, совпадающую с рядом уменьшения гидрофобности соединений. Подтверждена более высокая степень



гидратационной стабилизации кислородсодержащего аниона по сравнению с сернистым аналогом, не определяющая, однако, последовательность изменения кислых свойств различных форм оксонитридокарбоната (IV) водорода и сульфидонитридокарбоната (IV) водорода. Сравнительная протонодонорная способность указанных кислот в водных растворах в основном определяется электронным строением и размерами их молекул и анионов $[\text{OCN}]^-$, $[\text{SCN}]^-$, но не эффектами среды [35].

Дана интерпретация сорбционных свойств кремнеземов: наиболее активными ионообменными центрами являются силанольные группы, а не дефект структуры минерала, связанный с изоморфным замещением кремния алюминием; чем ближе к поверхности сорбента указанный дефект, тем кислотнее протоны силанольных группировок (исследование проведено совместно с В.П. Севостьяновым и И.А. Никифоровым).

По результатам квантово-химического моделирования акриловая кислота предложена в качестве добавки к силикону ОВ-1. Модифицированная таким образом неподвижная фаза демонстрирует комплементарное газохроматографическое поведение в случае тестовых гидроксилсодержащих соединений. С использованием колонок, заполненных указанной неподвижной фазой, разработана простая методика быстрого газохроматографического определения бензойной и гептановой кислот непосредственно в водных растворах [36].

Исследована зависимость активности внеклеточных лектинов *Lentinus edodes* (Berk.) Sing [*Lentinula edodes* (Berk.) Pegler] и появления пигментированной мицелиальной пленки в глубинной культуре от присутствия в синтетической среде эссенциальных аминокислот. Обнаружен выраженный эффект аспарагина в присутствии катионов Ca^{2+} или Mn^{2+} на формирование указанной вегетативной структуры. Произведены *ab initio* расчеты электронной структуры цвиттер-ионов аспарагина и его ближайшего структурного аналога. Рассчитаны ван-дер-ваальсова поверхность и объем молекулярных систем, а также рефракция, поляризуемость и $\lg P$ (P – коэффициент распределения в системе

1-октанол–вода). На основании проведенных исследований сделано предположение, что дифференциальный характер взаимодействия изученных аминокислот с катионами металлов связан не с различиями в электронном строении цвиттер-ионов, а, вероятнее всего, с их разной гидрофобностью [37].

Показано, что активность внеклеточных лектинов базидиомицета *Lentinus edodes* (Berk.) Sing [*Lentinula edodes* (Berk.) Pegler] зависит от присутствия в синтетической жидкой среде культивирования двухзарядных катионов металлов. Влияние Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} на лектиновую активность изменяется симбатно с рассчитанными энергиями реакций хелатообразования гексааквокомплексов металлов с модельным бидентатным лигандом этиленгликолем. На начальных этапах биосинтеза лектинов катионы металлов оказывают влияние на лектиновую активность *Lentinus edodes* в гораздо большей степени, чем в результате дальнейших взаимодействий катионов с указанными белками в среде культивирования (работа осуществлена в содружестве с О.М. Цивилевой и В.Е. Никиотиной).

В сфере внимания находятся также классификационные аспекты и анализ информационных ресурсов.

Сделаны классификационные обобщения массива данных по реакциям в гомогенных и гетерогенных системах. Предложена альтернативная классификация методов квантовой химии, основанная на идее об экстраполяции от элементарных частиц (физических констант) к молекуле, от атомов к молекуле и от фрагментов к молекуле.

Систематизированы и обобщены сведения об информационных ресурсах по естественным наукам, по экологии (изменение статуса многих научных журналов, создание новых журналов, прекращение выпуска, включение в другие журналы, объединение и разьединение журналов). Представлена информация об издателях научной литературы, на долю которых приходится огромное количество выпускаемой печатной и электронной продукции, а также электронных библиотек, информационных сетей, поисковых систем, баз данных и каталогов естественнонаучной литературы по химии и смежным наукам, с указанием Web-адресов [38, 39].



Проводимые исследования охватывают обширную область научных интересов, среди которых – физическая органическая, неорганическая, элементоорганическая и координационная химия, строение и реакционная способность химических соединений, количественные соотношения структура – свойство, кинетика и механизмы реакций, роль среды в химических реакциях, прикладная квантовая химия, органическая электрохимия, гомолитические процессы, органические реагенты в аналитической химии, водородная связь, физическая химия морфообразующих белков высших грибов, Интернет в естественных науках и экологии.

Значительное место в осуществляемых исследованиях занимают методы квантовой химии. Теоретическое, в том числе квантово-химическое, моделирование химических соединений с виртуальным тестированием их разнообразных свойств, исследование реакционной способности веществ, механизмов реакций в связи с электронным строением молекул делает химию наукой предсказательной, то есть определяет ее современный уровень и тенденции развития. При этом общая (с множеством тонкостей при конкретном рассмотрении) методология исследований независимо от характера объектов (неорганических, органических, элементоорганических, координационных, высокомолекулярных соединений, в том числе биополимеров, а также молекулярных комплексов, эксиплексов, эксимеров, сверхвозбужденных ридберговских молекул с размерами до 1000 Å, ионных и молекулярных кристаллов, кластеров (супермолекул, наноструктур), надмолекулярных, супрамолекулярных, поверхностных структур, адсорбционных, каталитических систем, приэлектродных слоев и др.), от особенностей строения (заряд и спиновая мультиплетность молекулярной системы, основные и возбужденные электронные, колебательные, вращательные и другие уровни), от типов взаимодействия в молекулах или между ними (электростатическое, ван-дер-ваальсово, «гость-хозяин», гидрофобное, химическое), от характера химической связи (ионная, ковалентная, донорно-акцепторная, водородная, дативная, агостическая, метал-

лическая; банановая, многоцентровая, интерстициальная; двух- и трехмерная делокализация электронов [40]; ароматичность и родственные явления, в том числе антиароматичность, квазиароматичность, или неклассическая ароматичность, гетероароматичность, гомоароматичность, Y-ароматичность, спироароматичность, бициклоароматичность и бициклоантиароматичность, внутрисло-скостная, или радиальная, ароматичность, крестовидная ароматичность, металлоароматичность, трехмерная, *in plane*, сферическая ароматичность, σ -ароматичность и σ -антиароматичность [41], сверхароматичность (суперароматичность), индуцированная ароматичность [42]), от агрегатного состояния, от типа сольватации (универсальная, специфическая) отражает единство химии (и квантовой химии) как науки.

До сих пор для решения многочисленных интерпретационных задач химии сохраняют свое значение полуэмпирические квантово-химические методы. Их использование часто предпочтительно, если они могут объяснять и предсказывать важнейшие черты структуры и реакционной способности соединений, состоящих из больших молекул, макромолекул, периодических структур, агрегатов молекул, кластеров, и при этом воспроизводят физико-химические свойства молекулярных систем (микрочастиц) и веществ (ансамблей микрочастиц) тестового набора. Применение полуэмпирических методов перспективно в дальнейшем для моделирования специфических и неспецифических эффектов растворителей. Чтобы установление предсказательных количественных соотношений структура – свойство с целью молекулярного дизайна химических соединений было оправданным с точки зрения затрачиваемого времени и экономических соображений, такие взаимосвязи должны получаться достаточно просто и быстро, и в этом плане роль полуэмпирики также трудно переоценить. В то же время для изучения тонких деталей электронного строения молекулярных систем, электронных эффектов в молекулах, природы химических связей, дисперсионных и других слабых взаимодействий, адсорбции, катализа, для анализа по-



верхностей потенциальной энергии большинства типов реакций необходимы методы *ab initio* и DFT.

Дальнейшее развитие обсуждаемого в настоящей статье научного направления будет связано с исследованиями тонких особенностей электронной структуры молекул, реакционной способности в химии и биохимии, механизмов действия аналитических реагентов, молекулярного дизайна лекарств. При этом в соответствии с общемировой тенденцией возрастает роль квантовохимических методов *ab initio* и DFT, а также молекулярной динамики и QSAR-моделирования.

Библиографический список

1. Воловик С.В., Станинец В.И., Зефилов Н.С. // Докл. АН СССР. 1992. Т.324, №4. С.354–358.
2. Воловик С.В., Станинец В.И., Зефилов Н.С. // Докл. АН (Россия). 1993. Т.330, №3. С.321–323.
3. Урусов В.С. // Журн. структур. химии. 1994. Т.35, №1. С.111–127.
4. Розен А.М., Крупнов Б.В. // Успехи химии. 1996. Т.65, №11. С.1052–1079.
5. Черкасов А.Р., Галкин В.И., Зуева Е.М., Черкасов Р.А. // Успехи химии. 1998. Т.67, №5. С.423–441.
6. Зуева Е.М., Галкин В.И., Черкасов А.Р., Черкасов Р.А. // Российский хим. журн. (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева). 1999. Т.43, №1. С.39–48.
7. Pankratov A.N., Stepanov A.N. // Croatica Chem. Acta. 1997. V.70, №2. P.585–598.
8. Pankratov A.N., Bilenko O.A., Mushtakova S.P. // Afinidad. 2000. Т.57, №487. P.201–208.
9. Панкратов А.Н. // Журн. аналит. химии. 2001. Т.56, №2. С.161–163.
10. Pankratov A.N., Shchavlev A.E. // Canad. J. Chem. 1999. V.77, №12. P.2053–2058.
11. Панкратов А.Н., Щавлев А.Е. // Журн. аналит. химии. 2001. Т.56, №2. С.143–150.
12. Pankratov A.N. // J. Mol. Struct. Theochem. 1994. V.315, №1. P.179–186.
13. Pankratov A.N. // J. Mol. Struct. Theochem. 1998. V.453, №1–3. P.7–15.
14. Pankratov A.N., Shchavlev A.E. // Monatsh. Chem. 1998. Bd 129, №10. S.1007–1017.
15. Pankratov A.N., Tsvileva O.M., Nikitina V.E. // J. Biochem. and Mol. Biol. 2000. V.33, №1. P.37–42.
16. Pankratov A.N. // J. Mol. Struct. Theochem. 2000. V.507, №1–3. P.239–244.
17. Pankratov A.N., Uchaeva I.M. // J. Mol. Struct. Theochem. 2000. V.498, №1–3. P.247–254.
18. Панкратов А.Н. // Журн. структур. химии. 2000. Т.41, №4. С.696–700.
19. Панкратов А.Н. // Журн. структур. химии. 2001. Т.42, №4. С.822–826.
20. Pankratov A.N. // Heteroatom Chemistry. 2002. V.13, №3. P.229–241.
21. Панкратов А.Н., Учаева И.М. // Журн. неорган. химии. 2003. Т.48, №1. С.91–96.
22. Pankratov A.N., Borodulin V.B., Chaplygina O.A. // J. Coord. Chem. 2004. V.57, №10. P.833–842.
23. Панкратов А.Н., Учаева И.М. // Журн. неорган. химии. 2004. Т.49, №9. С.1520–1525.
24. Панкратов А.Н., Шалабай А.В. // Журн. структур. химии. 2004. Т.45, №5. С.800–806.
25. Панкратов А.Н. // Журн. аналит. химии. 2005. Т.60, №2. С.149–156.
26. Панкратов А.Н. // Химия гетероцикл. соедин. 2005. №3. С.391–402.
27. Pankratov A.N., Shmakov S.L., Shchavlev A.E. // Croatica Chem. Acta. 1995. V.68, №2. P.325–334.
28. Pankratov A.N., Uchaeva I.M. // J. Serb. Chem. Soc. 2002. V.67, №2. P.111–113.
29. Pankratov A.N. // Helvetica Chim. Acta. 2004. V.87, №6. P.1561–1573.
30. Панкратов А.Н., Мустафин А.И. // Журн. аналит. химии. 2005. Т.60, №5. С.455–457.
31. Shchavlev A.E., Pankratov A.N., Shalabay A.V. // J. Phys. Chem. A. 2005. V.109, №18. P.4137–4148.
32. Pankratov A.N. // Журн. аналит. химии. 2005. Т.60, №10. С.1036–1046.
33. Pankratov A.N., Drevko B.I. // J. Serb. Chem. Soc. 2004. V.69, №6. P.431–439.
34. Pankratov A.N., Borodulin V.B., Chaplygina O.A. // J. Coord. Chem. 2004. V.57, №8. P.665–675.
35. Панкратов А.Н., Хмелев С.С. // Журн. структур. химии. 2005. Т.46, №3. С.421–426.
36. Pankratov A.N., Tsvileva O.M. // Rev. Roumaine Chim. 2003. Т.48, №6. P.491–498.
37. Панкратов А.Н., Цивилева О.М., Никитина В.Е., Гарибова Л.В. // Микробиология. 2004. Т.73, №4. С.486–490.
38. Pankratov A.N. // Online Information Review. 2005. V.29, №2. P. 168–192.
39. Информационные ресурсы по естественным наукам и по экологии // Web: chem.saratov.ru/pankratov; www.chem.saratov.ru/pankratov.
40. Гамбарян Н.П., Станкевич И.В. // Успехи химии. 1989. Т.58, вып.12. С.1945–1970.
41. Горелик М.В., Эфрос Л.С. Основы химии и технологии ароматических соединений. М., 1992.
42. Миняев Р.М., Минкин В.И., Стариков А.Г., Грибанова Т.Н. // Изв. АН. Сер. хим. 2001. №12. С.2219–2228.