

Квантово-хімічне моделювання процесів електронного переносу за участю частково гідрованих нітрогенвмісних гетероциклів

Керівник: д.х.н., професор Десенко С.М.

Аспірант: Шишкіна Марія Олегівна

Освітня складова першого року аспірантури

Виповнена в повному обсязі:

- ▶ Філософія науки та культури. Складено іспит на **ВІДМІННО**.
- ▶ Іноземна мова професійного спрямування для підготовки аспірантів до рівня загальноєвропейського стандарту володіння мовою С1. Складено іспит на **ВІДМІННО**.

Наукова складова першого року аспірантури

- ▶ **Мета:** систематичне вивчення особливостей розподілу електронної густини в можливих інтермедіатах процесу ароматизації дигідроароматичних гетероциклів.

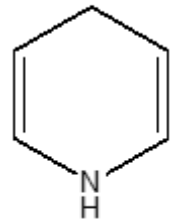
Методи дослідження:

- ▶ UMP2/6-311G(d,p)
- ▶ UMP2/сс-pVTZ
- ▶ UB3LYP/сс-pVTZ
- ▶ UHF/6-311G(d,p)

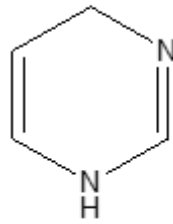
Досліджувані моделі:

- ▶ вакуум (моделювання внутрішніх властивостей молекули)
- ▶ РСМ вода (моделювання неспецифічного впливу розчинника)
- ▶ H₂O + РСМ вода (моделювання специфічного та неспецифічного впливу розчинника)

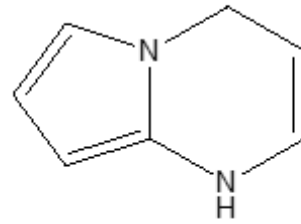
Об'єкти дослідження



a)

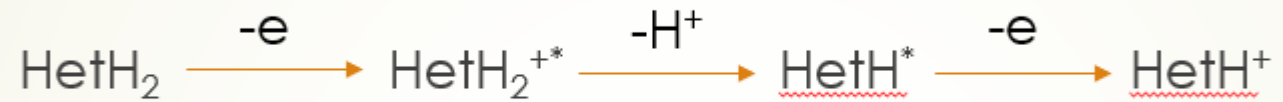


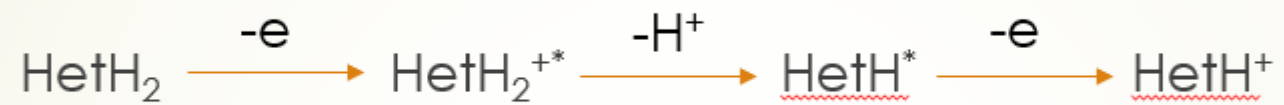
b)



c)

a) 1,4-дигідропіридин; б) 1,4-дигідропіримидин; в) пірролопіримидин





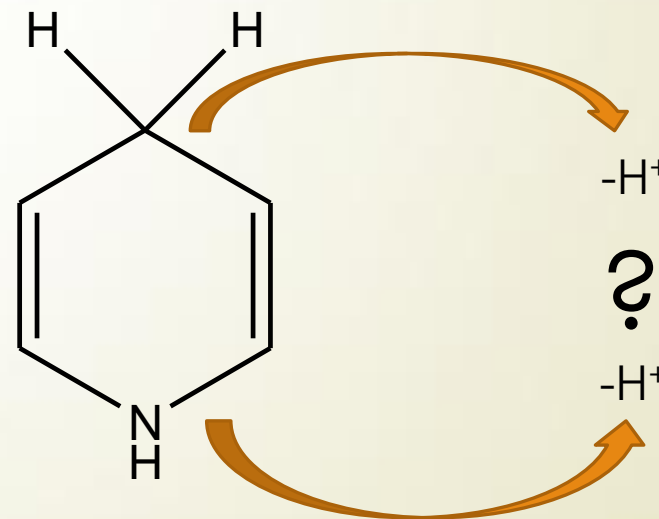
$$I_1 = E(\text{HetH}_2) - E(\text{HetH}_2^{+*})$$

➤ Без релаксації («вертикальний»)

➤ 3 релаксацією

$$I_2 = E(\text{HetH}^*) - E(\text{HetH}^+)$$

$$I_1 \gg I_2$$



1,4-дигідропіридин

| | | UMP2/6-311G(d,p) | UMP2/6-311G(d,p) PCM | UMP2/6-311G(d,p) + H ₂ O + PCM | UMP2/сс-pvtz | UMP2/сс-pvtz PCM | UMP2/сс-pvtz + H ₂ O + PCM | UB3LYP/сс-pvtz | UB3LYP /сс-pvtz PCM | UB3LYP /сс-pvtz + H ₂ O + PCM | UHF/6-311G(d,p) | UHF/6-311G(d,p) PCM | UHF/6-311G(d,p) + H ₂ O + PCM |
|---|--------------|------------------|----------------------|---|--------------|------------------|---------------------------------------|----------------|---------------------|--|-----------------|---------------------|--|
| I₁ | Оптимізовано | 7.52eV | 5.43eV | 5.24 eV | 7.71eV | 5.61 eV | | 7.23eV | 4.83 eV | 4.66 eV | 5.83 eV | 3.69 eV | 3.50 eV |
| I₂ (CH₂) | Оптимізовано | 4.10eV | 2.01eV | 1.81 eV | 4.32eV | 2.22 eV | | 5.14eV | 3.00 eV | 2.83 eV | 4.72 eV | 2.56 eV | 2.39 eV |
| I₂ (NH) | Оптимізовано | 6.89eV | 4.66eV | - | 7.03eV | 4.80 eV | | 7.71eV | 5.47 eV | - | 7.90 eV | 5.65 eV | - |
| I₁ - I₂ (CH₂) | Оптимізовано | 3.42 eV | 3.42eV | 3.43 eV | 3.39 eV | 3.39 eV | | 2.09 eV | 1.83 eV | 1.83 eV | 1.11 eV | 1.13 eV | 1.11 eV |

1,4-дигідропіримидин

| | | | | | | | | | | | | | |
|---|--------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| I₁ | Оптимізовано | 8.22 eV | 5.96 eV | 5.79 eV | 8.38 eV | 6.12 eV | 5.98 eV | 7.65 eV | 5.42 eV | 5.24 eV | 6.53 eV | 4.28 eV | 4.09 eV |
| I₂ (CH₂) | Оптимізовано | 4.74 eV | 2.58 eV | 2.37 eV | 4.95 eV | 2.79 eV | | 5.65 eV | 3.42 eV | 3.23 eV | 5.15 eV | 2.88 eV | 2.71 eV |
| I₂ (NH) | Оптимізовано | 7.65 eV | 5.32 eV | - | 7.80 eV | 5.48 eV | - | 8.46 eV | 6.13 eV | - | 8.75 eV | 6.36 eV | - |
| I₁ - I₂ (CH₂) | Оптимізовано | 3.48 eV | 3.38 eV | 3.42 eV | 3.43 eV | 3.33 eV | | 2.00 eV | 2.00 eV | 2.01 eV | 1.38 eV | 1.40 eV | 1.38 eV |

Піролопіримидин

| | | | | | | | | | | | | | |
|---|--------------|---------|---------|---------|---------|---------|--|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| I₁ | Оптимізовано | 6.99 eV | 5.12 eV | 5.00 eV | 7.19 eV | 5.30 eV | | 6.57 eV | 4.66 eV | 4.52 eV | 5.35 eV | 3.49 eV | 3.36 eV |
| I₂ (CH₂) | Оптимізовано | 4.59 eV | 2.66 eV | 2.45 eV | 4.79 eV | 2.85 eV | | 5.34 eV | 3.36 eV | 3.20 eV | 4.99 eV | 2.99 eV | 2.85 eV |
| I₂ (NH) | Оптимізовано | 5.89 eV | 4.00 eV | - | 6.06 eV | 4.16 eV | | 6.96 eV | 5.01 eV | - | 7.09 eV | 5.14 eV | - |
| I₁ - I₂ (CH₂) | Оптимізовано | 2.40 eV | 2.46 eV | 2.55 eV | 2.40 eV | 2.45 eV | | 1.23 eV | 1.30 eV | 1.32 eV | 0.36 eV | 0.50 eV | 0.51 eV |

$I_1 - I_2$ розраховані методами UB3LYP/сс-pVTZ та UMP2/6-311G(d,p)

8

| | | вакуум | PCM | H ₂ O + PCM |
|--|-------------------------|----------------|----------------|------------------------|
|  | UB3LYP/сс-pVTZ | 2.09 eV | 1.83 eV | 1.83 eV |
| | UMP2/6-311G(d,p) | 3.42 eV | 3.42 eV | 3.43 eV |
|  | UB3LYP/сс-pVTZ | 2.00 eV | 2.00 eV | 2.01 eV |
| | UMP2/6-311G(d,p) | 3.48 eV | 3.38 eV | 3.42 eV |
|  | UB3LYP/сс-pVTZ | 1.23 eV | 1.30 eV | 1.32 eV |
| | UMP2/6-311G(d,p) | 2.40 eV | 2.46 eV | 2.55 eV |

Результати

- Зроблено порівняльний аналіз різних методів та базисних наборів для розрахунку потенціалів іонізації.
- Обрано робочу модель для подальшого дослідження, що включає повне врахування поляризуючого оточення.
- Проведено аналіз впливу структурних змін на потенціали іонізації та їх співвідношення.
- За результатами готується стаття.

Дякую за увагу!