

Спектральные проявления комплексообразования карбоксилированного наноалмаза с глицином

© П.А. Жулидин¹, И.Л. Пластун¹, П.Д. Филин¹, Р.Ю. Яковлев²

¹ Саратовский государственный технический университет имени Ю.А. Гагарина, 410054 Саратов, Россия

² ООО „Научный центр РТА“, 117292 Москва, Россия

e-mail: zhulidin@mail.ru

Поступила в редакцию 28.12.2023 г.

В окончательной редакции 29.01.2024 г.

Принята к публикации 05.03.2024 г.

Проанализированы инфракрасные (ИК) спектры взаимодействия глицина и карбоксилированного наноалмаза. Интерпретированы максимумы полос поглощения, отвечающих за водородное связывание между основными функциональными группами глицина и наноалмаза. Расчетные ИК спектры получены методом теории функционала плотности (ТФП) с использованием функционала B3LYP. Экспериментальные ИК спектры зарегистрированы на ИК спектрометре с фурье-преобразованием IR200 Thermo Nicolet. Выявление особенностей межмолекулярного взаимодействия глицина и карбоксилированных наноалмазов, проявляющегося в виде изменений ИК спектров, будет важно для модернизации способов адресной доставки лекарственных препаратов, таких как глицин, с использованием модифицированных наноалмазов в качестве носителей.

Ключевые слова: глицин, наноалмаз, ИК спектр, теория функционала плотности, водородные связи.

DOI: 10.61011/OS.2024.03.58149.34-24

Введение

Таргетная терапия в настоящее время широко изучается. Например, использование наночастиц, позволяющих преодолевать гематоэнцефалический барьер, делает их привлекательным объектом исследования для потенциальных методов лечения неврологических расстройств [1]. Одна из наиболее распространенных наночастиц, являющаяся модельной, это наноалмаз (НА) наименьшего размера — адамантан $C_{10}H_{16}$. Последовательность атомов углерода в его симметричной структуре (рис. 1, *a*) такая же, как в кристаллической решетке алмаза, из чего можно сделать вывод, что данное соединение является неотъемлемой составляющей алмазоподобных соединений большего размера [2,3].

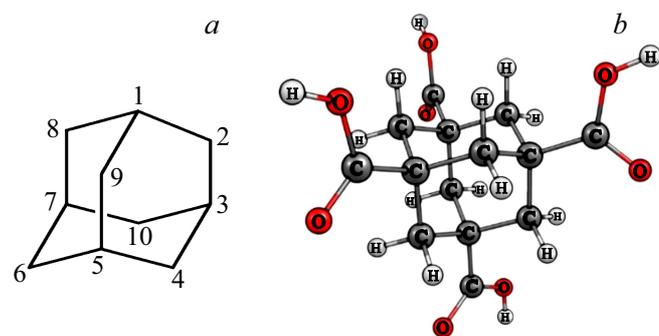


Рис. 1. Структура углеродной решетки адамантана (*a*) и молекулы 1, 3, 5, 7-адамантантетракарбоновой кислоты (АТКК) (*b*).

При дальнейшем нековалентном (адсорбционном) взаимодействии частиц НА с различными молекулами [4] происходят простейшие химические реакции, например окисление и аминирование, модифицирующие поверхность НА, вследствие чего образуются поверхностные карбоксильные группы $-COOH$ или аминогруппы $-NH_2$ соответственно [5,6]. Карбоксильные группы ($COOH$) являются самыми используемыми при адресной доставке для адсорбционной иммобилизации веществ на поверхности НА [7].

В результате данного взаимодействия образуются супрамолекулярные комплексы, в которых активное вещество удерживается на поверхности НА за счет нековалентных взаимодействий: ионных, ион-дипольных, ван-дер-ваальсовых, гидрофобных и водородных связей [8]. На сегодняшний день проведено много исследований адсорбции различных биологически активных объектов, например белков и ферментов, гормонов, антител, лекарственных веществ, токсинов и вирусов на поверхность НА [9]. Также исходя из результатов исследований цитотоксичности [10] и генотоксичности [11] НА, можно сделать вывод, что основные функции клеток, органов и организмов не нарушаются при использовании НА в разумной концентрации [10].

В монографии [12] для наиболее эффективной и малозатратной адсорбции веществ на поверхность НА рекомендуется использовать 1, 3, 5, 7-адамантантетракарбоновую кислоту (АТКК) (adamantane-1, 3, 5, 7-tetracarboxylic acid (ATCA)) [13] — $C_{14}H_{16}O_8$ (рис. 1, *b*), получаемую путем замещения в структуре адамантана

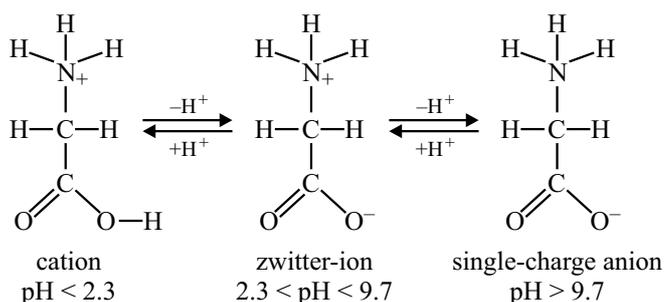


Рис. 2. Ионные формы глицина.

атомов водорода –H при четырех узловых атомах углерода (1,3,5,7) на четыре карбоксильные группы –COOH.

Также есть подробное исследование [14] описания взаимодействия АТКК с лекарственными препаратами доксорубицином [15] и митоксантроном [16], в котором предполагается, что между препаратами и АТКК может реализоваться достаточно сильное супрамолекулярное взаимодействие на основе водородных связей. Это взаимодействие можно представить как один из механизмов комплексообразования при реализации адресной доставки лекарственного препарата, удержания препарата в клетках и повышения его эффективности.

Глицин — аминокислота с наименьшей молекулярной массой, которая состоит из двух гидрофильных групп (–NH⁺, –COO) и одной гидрофобной группы (–CH₂), а также содержит всего один атом водорода в качестве боковой цепи. Ранее проведенные исследования [17,18] показали, что в газообразной фазе глицин является нейтральным, но в водном растворе и в твердом состоянии при нейтральной среде (pH 7) цвиттер-ионная форма глицина обладает большей стабильностью, чем нейтральная форма. Процесс превращения из нейтральной в цвиттер-ионную форму описывается [19] как прямой переход протона между карбоксильной группой (–COO) и аминогруппой (–NH⁺) (рис. 2).

Глицин в качестве лекарственного препарата применяется в неврологии для снижения повышенного мышечного тонуса, стимуляции обмена веществ и предотвращения клеточной гибели в мозге после инсульта [20]. Кроме того, исследование [21] подтверждает, что употребление глицина в виде пероральных доз (от 3 до 9 г) улучшает качество сна и не вызывает серьезных побочных эффектов.

Цель настоящей работы — исследование спектральных проявлений межмолекулярного взаимодействия комплекса карбоксилированного НА с глицином с последующим определением параметров образующихся водородных связей для оценки степени устойчивости комплекса путем анализа рассчитанной структуры и сравнения экспериментально зарегистрированных и рассчитанных ИК спектров комплекса карбоксилированного НА с глицином.

Экспериментальные результаты

Специалисты компании ООО „Научный центр РТА“, осуществляющие разработку новых полиморфных модификаций лекарственных веществ и их сокристаллов, которые недостижимы в обычных условиях синтеза, провели ряд мероприятий по окислению НА, помещению глицина на модифицированную поверхность НА и изучению морфологии кристаллов полученных объектов.

Электронно-микроскопические изображения образцов были получены на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) LEO 1455 VP (Carl Zeiss, ФРГ) с детектором Centarius. Для съемки образцы наносили на проводящий двухсторонний скотч и помещали в камеру микроскопа, где создавалось давление 10–5 Торр.

Также были получены изображения комплекса НА с глицином на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) ультравысокого разрешения марки JEM-2100 F (JEOL, Япония) с разрешением 2 Å в точке и 1 Å в решетке.

Красным цветом на рис. 3, *a, b* обозначена область когерентного рассеяния (ОКР) и размер этой области в нанометрах. Частицы НА состоят из алмазного ядра и некой нарушенной алмазной структуры (оболочки), которая уже не является алмазной, а может иметь другую природу углерода как в *sp*²-, так и в *sp*³-гибридизации. Именно эта оболочка и модифицируется функциональными группами –COOH. Различие карбоксилированных НА с чистым НА состоит в том, что у карбоксилированных НА внешняя оболочка частиц более нарушена из-за окисления их поверхности, что подтверждается сравнением размеров ОКР на рис. 3, *a* и 3, *b*.

ИК спектры образцов карбоксилированных НА, глицина и их смеси показаны на рис. 4. Спектры регистрировали в таблетках с KBr на ИК спектрометре с фурье-преобразованием IR200 Thermo Nicolet (Thermo Scientific, США) с разрешением 2 см⁻¹ при температуре 20°C.

Для более глубокого анализа полученных экспериментальных данных необходим расчет структуры и ИК спектров комплекса карбоксилированного НА и глицина.

Компьютерное моделирование ИК спектров

Моделирование структуры, расчет значений частот нормальных колебаний и интенсивностей ИК полос поглощения молекул и их комплексов осуществлялись на основе метода теории функционала плотности (ТФП) [22] с использованием функционала B3LYP и базисного набора 6-31G(d) [23]. Все процедуры молекулярного моделирования, включая оптимизацию молекулярных структур и расчет ИК спектров, проведены на основе программного комплекса Gaussian [24], широко используемого для решения задач молекулярного моделирования в различных сферах вычислительной

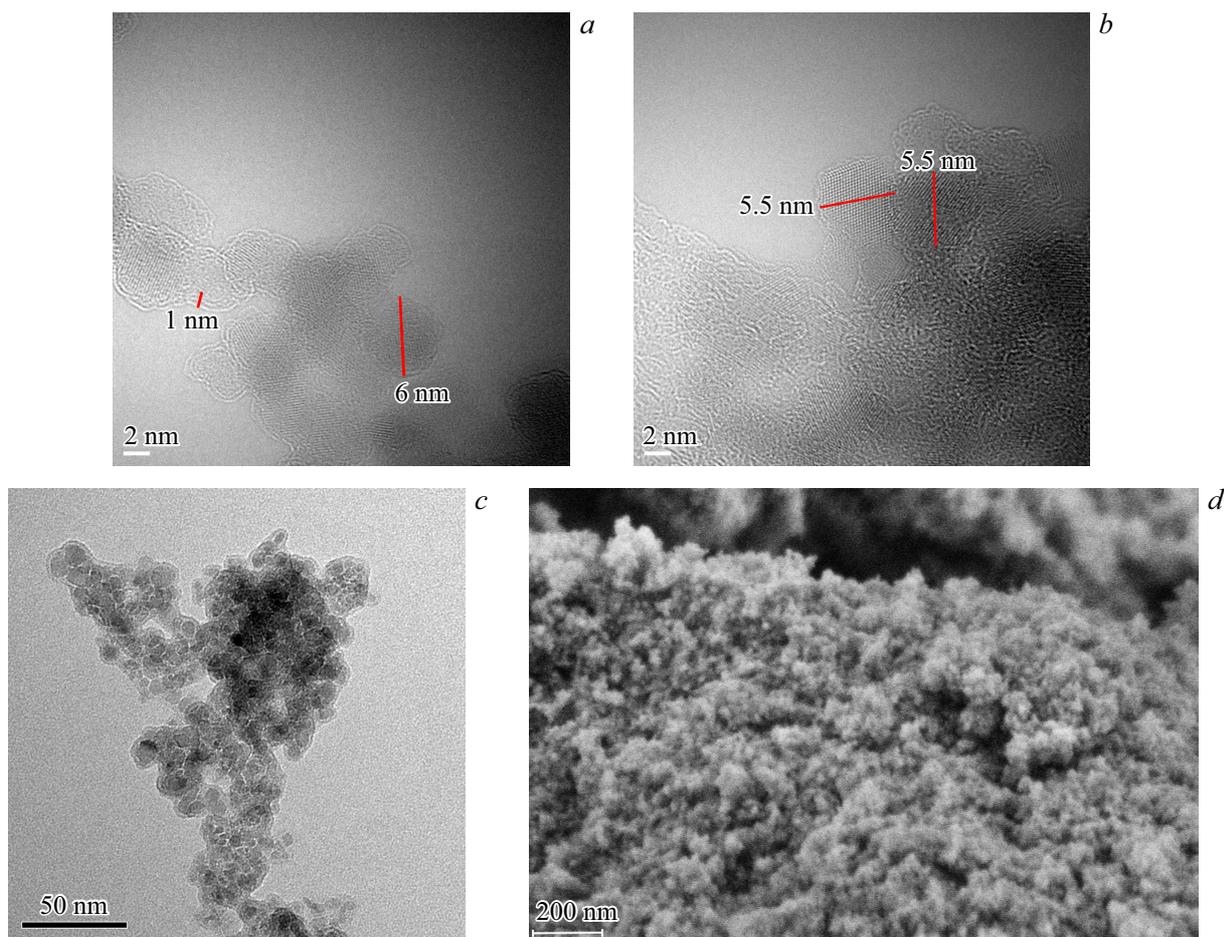


Рис. 3. Изображения НА, полученные методами ПЭМ (*a* — НА, разрешение 2 nm; *b* — карбоксилированный НА, разрешение 2 nm; *c* — карбоксилированный НА с глицином, разрешение 50 nm) и СЭМ (*d* — карбоксилированный НА с глицином, разрешение 200 nm).

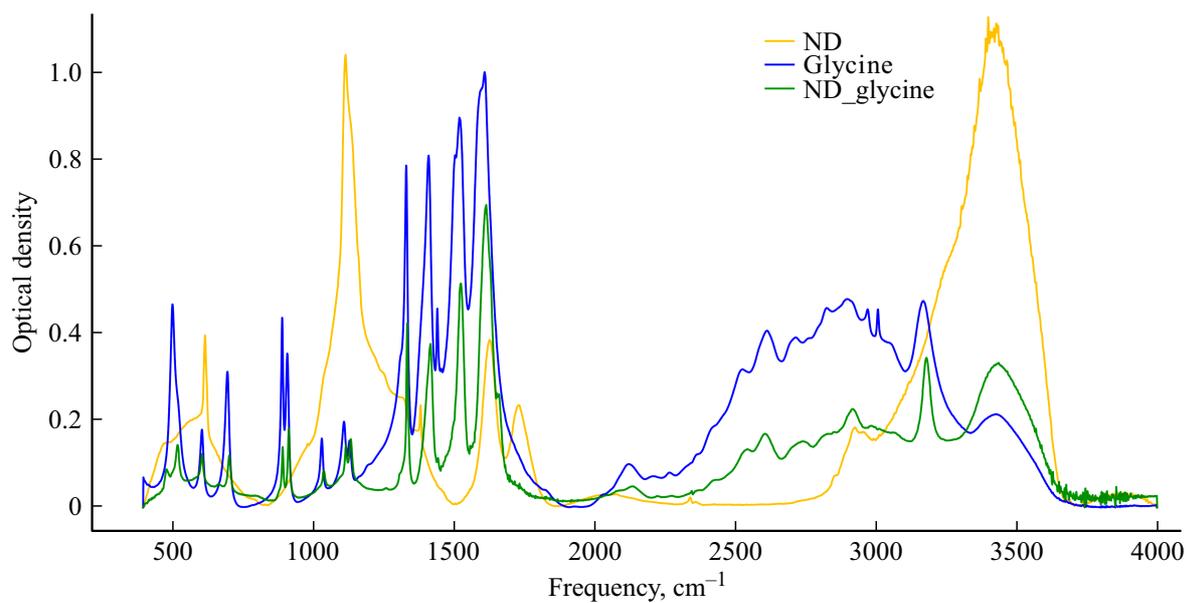


Рис. 4. Экспериментальные ИК спектры (оранжевый — карбоксилированный НА (ND), синий — глицин (Glycine), зеленый — карбоксилированный НА с глицином (ND_Glycine)).

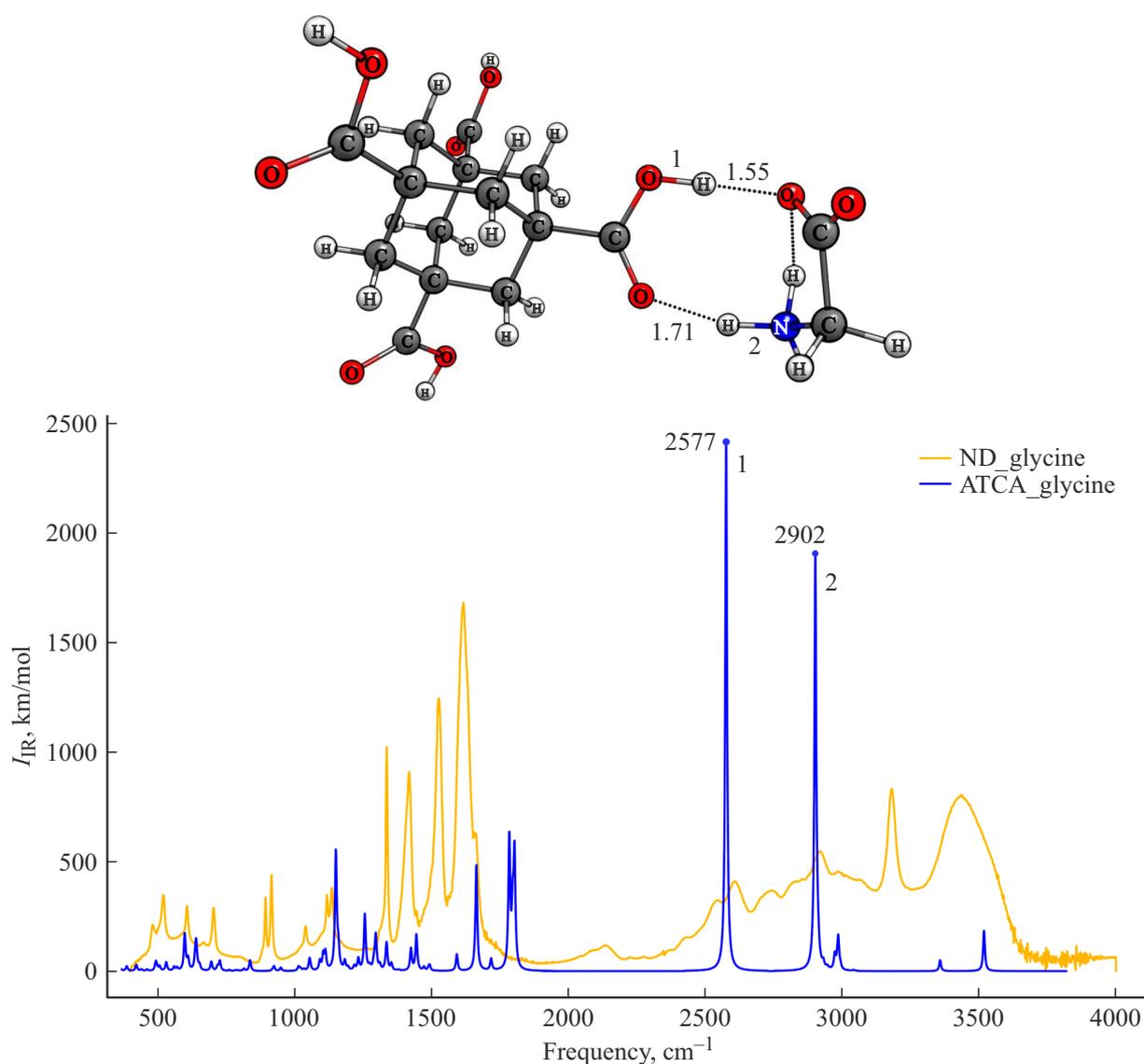


Рис. 5. Рассчитанная структура (вверху) и ИК спектр (внизу) карбоксилированного НА с глицином (оранжевый — эксперимент, синий — расчет). Цифрами 1,2 отмечены максимумы полос поглощения, соответствующие колебаниям групп $-\text{OH}$ (1) и $-\text{NH}$ (2).

физики и химии, с использованием редактора и визуализатора молекулярных структур Avogadro [25] и авторской программы визуализации ИК спектров, строящей ИК спектр по числовым значениям, полученным в Gaussian. Для улучшения согласия измеренных и рассчитанных спектров проведено масштабирование частот, широко используемое в мировой практике [26,27]. Использовались следующие масштабирующие множители: 0.98 для диапазона частот $0-2000\text{ cm}^{-1}$ и 0.955 для диапазона частот $2000-4000\text{ cm}^{-1}$.

В качестве карбоксилированного НА для численного моделирования была выбрана молекула АТКК, при небольшом размере обладающая свойствами больших структур алмазов. Методами молекулярного моделирования минимизированы энергии, оптимизированы следующие структуры: АТКК с глицином

(ATCA_Glycine), АТКК с глицином и двумя молекулами воды (ATCA_Glycine_water), АТКК с димером глицина (ATCA_2Glycine). Было произведено моделирование структуры и ИК спектра молекулярного комплекса АТКК с одной молекулой глицина, одной молекулой глицина и двумя молекулами воды и димером глицина. Все расчеты проводились для температуры 20°C , соответствующей условиям эксперимента.

Оценка силы образующихся водородных связей производилась по следующим характеристикам: по длине водородного мостика, частотному сдвигу валентных колебаний Н-связей в ИК спектрах молекулярного комплекса относительно ИК спектра отдельных молекул, а также по энергии связи.

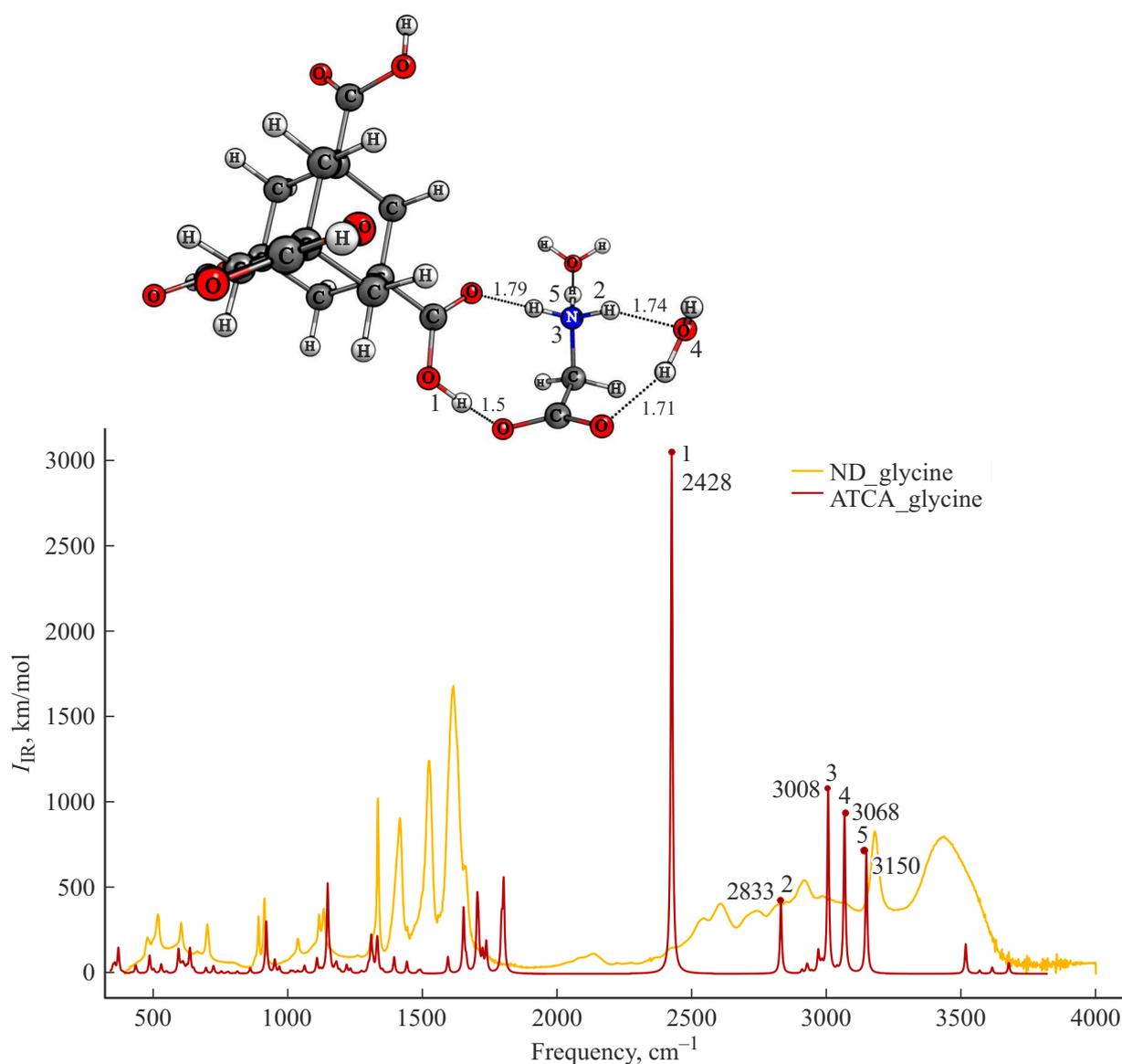


Рис. 6. Рассчитанная структура (вверху) и ИК спектр (внизу) карбоксилированного НА с глицином с двумя молекулами воды (оранжевый — эксперимент, коричневый — расчет). Цифрами 1–5 отмечены максимумы полос поглощения, соответствующие колебаниям групп –ОН (1,4) и –NH (2,3,5).

Рассчитанная структура и ИК спектр комплекса молекулы АТКК и молекулы глицина ($C_{14}H_{16}O_8$)–($C_2H_5NO_2$) показаны на рис. 5. Точками обозначены максимумы полос поглощения рассчитанного комплекса, индексы над точками указывают частоту максимума полосы поглощения. Красным цветом отмечены атомы кислорода (O), темно-серым — атомы углерода (C), синим — атомы азота (N), светло-серым — водорода (H). Цифрами 1, 2 отмечены максимумы полос поглощения, соответствующие колебаниям групп –ОН (1) и –NH (2). На рис. 5 видно хорошее согласие рассчитанного и экспериментально измеренного ИК спектров в высокочастотной области. Видно, что у связей 1 и 2 соответствующие им

максимумы полос поглощения на частотах 2577 и 2902 cm^{-1} имеются и на экспериментальном спектре, что подтверждает наличие одиночных молекул глицина в составе исследуемого вещества.

Необходимо отметить, что максимум полосы поглощения в области $3400\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ является максимумом полосы поглощения, характерным для ИК спектра молекул воды, что было ранее подтверждено в работе [28], где исследовалось влияние единичных молекул воды на ИК спектр модифицированного глицина. Поэтому для выявления влияния воды было произведено численное моделирование межмолекулярного взаимодействия АТКК и глицина с двумя молекулами воды: ($C_{14}H_{16}O_8$)–($C_2H_5NO_2$)–(H_2O)₂ (рис. 6). Циф-

Рассчитанные параметры водородных связей Н-комплексов АТКК–глицин, АТКК–глицин–вода

Номер связи	Тип связи	Длина Н-связи R , Å	Длина водородного мостика R_B , Å	Частота ν , cm^{-1}	Частотный сдвиг $\Delta\nu$, cm^{-1}	Энтальпия $-\Delta H$, kkal/mol	Интенсивность I_{IR} , km/mol
АТКК с глицином $E = -1429.420908$ a.u.							
1	O–H...O	1.55	2.58	2577	702	7.72	2412
2	N–H...O	1.71	2.73	2902	616	7.20	1876
АТКК с глицином и двумя молекулами воды $E = -1582.282806$ a.u.							
1	O–H...O	1.5	2.53	2428	1091	9.72	3048
2	N–H...O	1.74	2.74	2833	446	6.04	437
3	N–H...O	1.79	2.82	3008	270	4.55	1089
4	O–H...O	1.71	2.67	3068	450	6.07	955
5	N–H...O	1.85	2.89	3150	129	2.83	724
АТКК с димером глицина $E = -1713.860251$ a.u.							
1	O–H...O	1.59	2.55	2646	872	8.65	1988
2	N–H...O	1.7	2.72	2819	459	6.14	780
3	N–H...O	1.78	2.51	2898	380	5.53	232
4	O–H...O	1.67	2.64	2971	547	6.76	1739
5	N–H...O	1.96	2.52	3130	149	3.13	128
6	N–H...O	1.86	2.82	3153	125	2.77	635
7	N–H...O	1.97	2.85	3248	31	0	362

рами 1–5 отмечены максимумы полос поглощения, соответствующие колебаниям –ОН (1,4) и –NH (2,3,5). Из рассчитанного ИК спектра следует, что при добавлении двух молекул воды выросло количество водородных связей (связи 2,4,5), что повышает общую устойчивость комплекса. Однако максимумы полос поглощения (2833, 3068, 3150 cm^{-1}) располагаются не в характерной области частот, соответствующих валентному колебанию связи ОН воды (3300–3650 cm^{-1}), из чего следует, что в экспериментальном образце НА с глицином влияние молекул воды незначительно.

Рассчитанная структура и ИК спектр комплекса АТКК с димером глицина ($\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_8$)–($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$)₂ показаны на рис. 7. Цифрами 1–7 отмечены максимумы полос поглощения, соответствующие колебаниям групп –ОН (1,4) и –NH (2,3,5,6,7). Расчет данной структуры демонстрирует еще большее согласие с экспериментом. Из сравнения с рис. 5 видно, что выросло количество водородных связей между молекулами глицина и АТКК и образуются связи между молекулами глицина, как например, связь 6. Максимум полосы поглощения на частоте 3153 cm^{-1} , соответствующий этой связи, отчетливо заметен и на экспериментальном спектре, что говорит о наличии димеров в составе экспериментально исследуемого объекта, а также о влиянии супрамолекулярного комплексообразования, повышающего устойчивость молекулярного ансамбля.

Оценка водородных связей

Далее рассмотрим различные комбинации комплексообразования и проанализируем динамику изменения параметров наиболее значимых водородных связей. Оценка силы образующихся водородных связей производилась по следующим характеристикам: по длине водородного мостика, частотному сдвигу валентных колебаний Н-связей в ИК спектрах молекулярного комплекса относительно ИК спектра отдельных молекул. В таблице приведены следующие параметры связей: тип; R , Å — исходная длина Н-связи; R_B , Å — длина водородного мостика N–H...O или O...H–O (в зависимости от типа связи); I_{IR} , km/mol — интенсивность максимума полосы поглощения спектральной линии; $\Delta\nu$, cm^{-1} — сдвиг частоты валентных колебаний Н-связей в ИК спектрах молекулярного комплекса относительно ИК спектра отдельных молекул, необходимая для расчета энергии связи ΔH , kkal/mol, по эмпирической формуле Иогансена [29]:

$$-\Delta H = 0.3\sqrt{\Delta\nu - 40}. \quad (1)$$

Вычисленные параметры водородных связей для молекулярных комплексов приведены в таблице, где E — энергия молекулярного комплекса. Сила образовавшихся водородных связей оценивалась в соответствии с классификацией, приведенной в [8], где сильными водородными связями считаются связи с энергией 14.34–28.65 kkal/mol и длиной водородного мостика 2.2–2.5 Å, энергия средних связей ле-

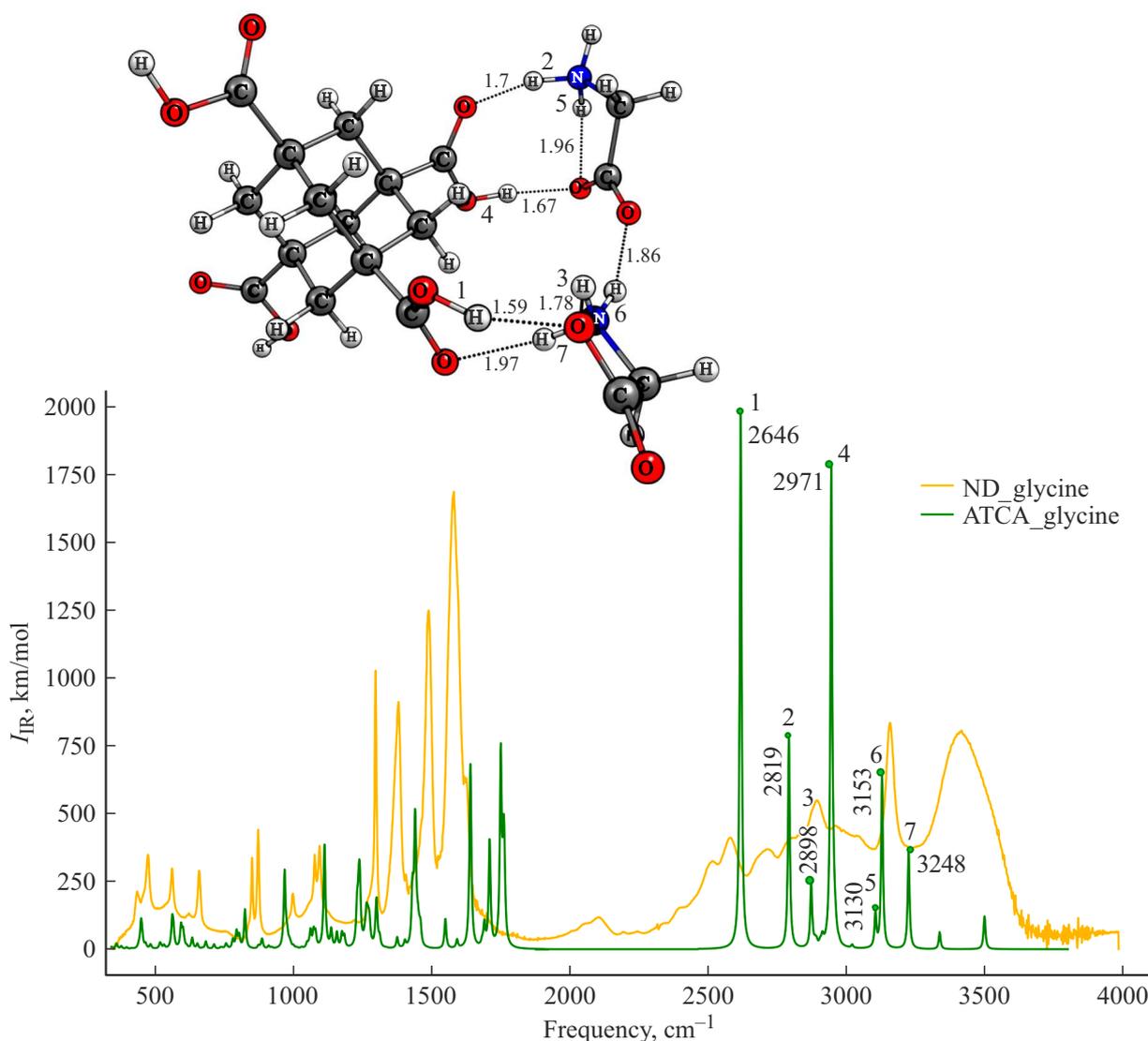


Рис. 7. Рассчитанная структура (вверху) и ИК спектр (внизу) карбоксилированного НА с димером глицина (оранжевый — эксперимент, зеленый — расчет). Цифрами 1–7 отмечены максимумы полос поглощения, соответствующие колебаниям групп $-\text{OH}$ (1,4) и $-\text{NH}$ (2,3,5,6,7).

жит в диапазоне 3.82–14.43 kkal/mol, а длина водородного мостика 2.5–3.2 Å, у слабых связей энергия менее 2.87 kkal/mol, а длина водородного мостика 3.2–4.0 Å.

Для расчета величины $\Delta\nu$ были взяты частоты валентных колебаний Н-связей ИК спектра отдельных молекул глицина [28] и АТКК [14] с учетом масштабирующих множителей, а именно $\nu_{\text{глицин}} \text{ N-H} = 3279 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{АТКК}} \text{ O-H} = 3518 \text{ cm}^{-1}$.

Рассмотрим варианты комплексообразования глицина с АТКК. Как видно из таблицы, при взаимодействии молекулы глицина и АТКК образуются две водородные связи $\text{O-H}\cdots\text{O}$. По силе связывания их можно отнести к уверенным средним связям, так как они имеют частотные сдвиги в 702 и 616 cm^{-1} и интенсивности 342 и 581 kkal/mol соответственно.

Комплекс АТКК, глицин, две молекулы воды представлен на рис. 6. Между глицином и водой можно обнаружить связи номер 2 и 5 типа $\text{N-H}\cdots\text{O}$ и связь номер 4 $\text{O-H}\cdots\text{O}$. Две из них, а именно 2 и 4, можно отнести к связям средней силы с 6.04 и 6.07 kkal/mol. Связь номер 5 имеет частотный сдвиг 129 cm^{-1} и длину водородной связи 1.85 Å, что делает ее слабой связью. Связи 1 типа $\text{O-H}\cdots\text{O}$ и 3 типа $\text{N-H}\cdots\text{O}$ можно отнести к уверенным средним связям, так как они имеют частотные сдвиги в 1091 и 270 cm^{-1} и интенсивности 3048 и 1089 kkal/mol соответственно.

При добавлении димера глицина к АТКК в комплексе образуются семь водородных связей (рис. 7). Две молекулы глицина взаимодействуют друг с другом посредством водородной связи номер 6, которую можно

охарактеризовать как самую слабую из всех устойчивых связей в данном комплексе, так как энергия этой связи равна 2.76 kJ/mol. Две связи типа O–H...O, образовавшиеся между АТТК и глицинами, оказались близкими к верхней границе средних связей. Их частотный сдвиг составил 872 и 547 cm⁻¹, а интенсивность равна 1988 и 1739 kJ/mol. Связи под номером 2, 3 имеют тип N–H...O и относятся к средним связям, имеющим энергии связи 6.14 и 5.53 kJ/mol соответственно. Связь номер 7 можно считать недостаточно устойчивой по причине длинного водородного мостика — более чем 1.97 Å.

Выводы

В настоящей работе изучены спектральные проявления межмолекулярного взаимодействия карбоксилированного НА с глицином, проявляющегося в виде водородного связывания в двухкомпонентной смеси. По результатам исследования было обнаружено, что карбоксилированный НА обладает способностью эффективно взаимодействовать с глицином через образование устойчивых водородных связей. Водородные связи, которые образуются между карбоксилированным НА и глицином, способствуют сохранению стабильной структуры комплекса, а также обеспечивают устойчивость взаимодействия в условиях доставки.

Таким образом, данное исследование предлагает новое понимание процессов взаимодействия карбоксилированного НА с глицином и является важным шагом в развитии новых методов доставки лекарств. Эти результаты способствуют расширению наших знаний о нанотехнологиях в медицине и открывают перспективы для дальнейших исследований и разработок в области инновационной фармакологии.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] R.G. Mendes, P.S. Wróbel, A. Bachmatiuk, J. Sun, T. Gemming, Z. Liu, M.H. Rummeli. *J. Mater. Chem. B*, **1** (4), 401–428 (2013). DOI: 10.1039/c2tb00085g
- [2] Е.И. Багрий. *Адамантаны: Получение, свойства, применение* (Наука, М., 1989).
- [3] G.A. Mansoori. *Adv. Chem. Phys.*, **136**, 207–258 (2007).
- [4] А.Я. Вул, О.А. Шендерова. *Detonation Nanodiamonds: Science and Applications* (CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 2014).
- [5] A. Krueger, D. Lang. *Adv. Funct. Mater.*, **22** (5), 890–906 (2012). DOI: 10.1002/adfm.201102670
- [6] D.H. Jariwala, D. Patel, S. Wairkar. *Mater. Sci. Engin. C*, **113**, 110996 (2020). DOI: 10.1016/j.msec.2020.110996
- [7] D.G. Lim, K.H. Kim, E. Kang, S.H. Lim, J. Ricci, S.K. Sung, M.T. Kwon, S.H. Jeong. *Int. J. Nanomedicine*, **11**, 2381–2395 (2016). DOI: 10.2147/IJN.S104859
- [8] Дж.В. Стил, Дж.Л. Этвуд. *Супрамолекулярная химия* (Академкнига, М., 2007).
- [9] J.M. Say, C. van Vreden, D.J. Reilly, L.J. Brown, J.R. Rabeau, N.J.C. King. *Biophys. Rev.*, **3** (4), 171–184 (2011). DOI: 10.1007/s12551-011-0056-5
- [10] K. Turcheniuk, V.N. Mochalin. *Nanotechnology*, **28** (25), 252001 (2017). DOI: 10.1088/1361-6528/aa6ae4
- [11] Y. Xing, W. Xiong, L. Zhu, E. Osawa, S. Hussin, L. Dai. *ACS Nano*, **5** (3), 2376–2384 (2011). DOI: 10.1021/nn200279k
- [12] А.Н. Бокарев, И.Л. Пластун. *Межмолекулярное взаимодействие алмазоподобных наночастиц с лекарственными препаратами и биомолекулами* (ЭБС АСВ: Саратов. гос. техн. ун-т, Саратов, 2020).
- [13] O. Ermer. *J. Am. Chem. Soc.*, **110** (12), 3747–3754 (1988). DOI: 10.1021/ja00220a005
- [14] I.L. Plastun, A.N. Bokarev, A.A. Zakharov, A.A. Naumov. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, **28** (3), 183–190 (2020). DOI: 10.1080/1536383X.2019.1686618
- [15] A.D. Salaam, P.T.J. Hwang, A. Poonawalla, H.N. Green, H.W. Jun, D. Dean. *Nanotechnology*, **25** (42), 425103 (2014). DOI: 10.1088/0957-4484/25/42/425103
- [16] T.B. Toh, D.-K. Lee, W. Hou, L.N. Abdullah, J. Nguyen, D. Ho, E.K.-H. Chow. *Molecular Pharmaceutics*, **11** (8), 2683–2691 (2014). DOI: 10.1021/mp5001108
- [17] G. Albrecht, R. Corey. *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 1087–1103 (1939). DOI: 10.1021/ja01874a028
- [18] Y. Ding, K.J. Krogh-Jespersen. *J. Comput. Chem.*, **17**, 338–349 (1996). DOI: 10.1002/(SICI)1096-987X(199602)17:3%3C338::AID-JCC8%3E3.0.CO;2-W
- [19] K. Leung, S. Rempe. *J. Chem. Phys.*, **122** (18), 184506 (2005). DOI: 10.1063/1.1885445
- [20] О.А. Громова, И.Ю. Торшин, Е.И. Гусев, А.А. Никонов, О.А. Лиманова. *Трудный пациент*, **8** (4), 25–31 (2010).
- [21] M. Bannai, N. Kawai. *J. Pharm. Sci.*, **118** (2), 145–148 (2012). DOI: 10.1254/jphs.11r04fm
- [22] W. Kohn. *Rev. Mod. Phys.*, **71** (5), 1253–1265 (1999). DOI: 10.1103/RevModPhys.71.1253 [В. Кон. УФН, **172** (3), 336–348 (2002). DOI: 10.3367/UFNr.0172.200203e.0336].
- [23] A.D. Becke. *J. Chem. Phys.*, **98** (7), 5648–5652 (1993). DOI: 10.1063/1.464913
- [24] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr.T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople.

- Gaussian03, Revision B.03* (Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003), p. 302.
- [25] Avogadro—Free cross-platform molecular editor. [Электронный ресурс]. URL <https://avogadro.cc/>
- [26] H. Yoshida, A. Ehara, H. Matsuura. *Chem. Phys. Lett.*, **325** (4), 477–483 (2000).
DOI: 10.1016/S0009-2614(00)00680-1
- [27] H. Yoshida, K. Takeda, J. Okamura, A. Ehara, H. Matsuura. *J. Phys. Chem. A.*, **106** (14), 3580–3586 (2002).
DOI: 10.1021/jp013084m
- [28] И.Л. Пластун, П.А. Жулидин, П.Д. Филин, Р.Ю. Яковлев. *Опт. и спектр.*, **131** (6), 832–840 (2023).
DOI: 10.21883/OS.2023.06.55918.118-23
- [29] А.В. Иогансен. *Водородная связь* (Наука, М., 1981).