

**ВОДОРОДНОЕ СВЯЗЫВАНИЕ В КОМПЛЕКСАХ ГЛИЦЕРИНА И ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА****А.А. Круглякова, М.А. Крестьянинов, М.Е. Никитин, Г.И. Егоров**

Алена Андреевна Круглякова (ORCID 0009-0006-9093-4713)

Научно-исследовательский отдел 1 “Развитие подходов и методов физической химии в исследовании многокомпонентных супрамолекулярных, молекулярных и ион-молекулярных систем как перспективных материалов”, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045

Кафедра химии, Ивановский государственный медицинский университет, Шереметевский пр., 8, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: alenastepanova1992@mail.ru

Михаил Алексеевич Крестьянинов (ORCID 0000-0001-7834-6763), Геннадий Ильич Егоров (ORCID 0000-0003-0032-4251)\*

Научно-исследовательский отдел 1 “Развитие подходов и методов физической химии в исследовании многокомпонентных супрамолекулярных, молекулярных и ион-молекулярных систем как перспективных материалов”, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045

E-mail: mak1111@bk.ru, gie@isc-ras.ru

Михаил Евгениевич Никитин

Научно-исследовательский отдел 1 “Развитие подходов и методов физической химии в исследовании многокомпонентных супрамолекулярных, молекулярных и ион-молекулярных систем как перспективных материалов”, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045

Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: Michel.nikitin2017@gmail.com

*Методом теории функционала электронной плотности DFT с гибридным трехпараметрическим функционалом Беке, Ли-Янга-Парра B3LYP с учетом дисперсионной поправки Grimme D3 и базисным набором Попла 6-311++G(d,p), включающим как поляризационные, так и диффузные функции, с помощью программного пакета Gaussian 16 проведены квантово-химические расчеты димеров глицерина и диметилсульфоксида, а также комплексов глицерин–диметилсульфоксид состава 1:1, 2:1, 1:2, 3:1, 1:3, без и с учетом сольватации с применением модели формализма интегральных уравнений IEFPCM. Рассчитаны энергии взаимодействия с учетом поправки суперпозиции базисных наборов, вклады дисперсионных взаимодействий в энергию взаимодействия, как разность энергий взаимодействия без и с учетом дисперсионной поправки. Рассчитаны геометрические и топологические параметры H-связей с использованием методов анализа натуральных орбиталей связей – NBO Вейнхольтца и квантовой теории атомов в молекуле QTAIM Бейдера. Показано, что в изученной системе возможно образование различных связей, как классических водородных O–H...O связей, так и взаимодействий C–H...O, O...O, O...S и C–H...S. Межмолекулярные водородные связи O–H...O между молекулами глицерина сильнее внутримолекулярных H-связей O–H...O. Вклады дисперсионных взаимодействий в комплексах глицерин–диметилсульфоксид составляют 30-40%, в случае димеров глицерина – 30%. У димеров диметилсульфоксида этот вклад является максимальным: от 40% до 60%. Молекулы диметилсульфоксида встраиваются в сетку водородных связей глицерина. Учет сольватации приводит к усилению межмолекулярных связей O–H...O и ослаблению других межмолекулярных взаимодействий. В некоторых случаях наблюдается разрыв слабых межмолекулярных связей C–H...O и внутримолекулярных связей O–H...O.*

**Ключевые слова:** глицерин, диметилсульфоксид, водородная связь, молекулярные комплексы, квантово–химический расчет

## HYDROGEN BONDING IN GLYCEROL AND DIMETHYL SULFOXIDE COMPLEXES

A.A. Kruglyakova, M.A. Krestyaninov, M.E. Nikitin, G.I. Egorov

Alyona A. Kruglyakova (ORCID 0009-0006-9093-4713)

Research Department 1 “Development of approaches and methods of physical chemistry in the study of multi-component supramolecular, molecular and ion-molecular systems as promising materials”, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the RAS, Akademicheskaya st., 1, Ivanovo, 153045, Russia

Department of Chemistry, Ivanovo State Medical University, Sheremetevskiy ave., 8, Ivanovo. 153000, Russia

E-mail: alenastepanova1992@mail.ru

Makhail A. Krestyaninov (ORSID 0000-0001-7834-6763), Gennadiy I. Egorov (ORCID 0000-0003-0032-4251)\*

Research Department 1 “Development of approaches and methods of physical chemistry in the study of multi-component supramolecular, molecular and ion-molecular systems as promising materials”, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the RAS, Akademicheskaya st., 1, Ivanovo, 153045, Russia;

E-mail: mak1111@bk.ru, gie@isc-ras.ru

Makhail E. Nikitin

Research Department 1 “Development of approaches and methods of physical chemistry in the study of multi-component supramolecular, molecular and ion-molecular systems as promising materials”, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the RAS, Akademicheskaya st., 1, Ivanovo, 153045, Russia

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo 153000, Russia

E-mail: Michel.nikitin2017@gmail.com

*Quantum chemical calculations of glycerol and dimethylsulfoxide dimers, as well as glycerol–dimethylsulfoxide complexes of 1:1, 2:1, 1:2, 3:1, 1:3 compositions, with and without solvation were carried out using the integral equation formalism model IEFPCM by means of the density functional theory DFT method with the hybrid three-parameter Becke, Lee–Yang–Parr functional B3LYP taking into account the Grimme dispersion correction D3 and the Pople basis set 6-311++G(d,p), which includes both polarization and diffusion functions, using the Gaussian 16 software package. The interaction energies were calculated taking into account the basis sets superposition correction. The contributions of dispersion interactions to the interaction energy were calculate as the difference between the interaction energies with and without the dispersion correction. Geometrical and topological parameters of H-bonds were calculated using the methods of natural bond orbital analysis – Weinhold’s NBO and Bader’s quantum theory of atoms in a molecule QTAIM. It was shown that in the studied system various bonds can be formed, both classical hydrogen O–H···O bonds and C–H···O, O···O, O···S and C–H···S interactions. Intermolecular hydrogen bonds O–H···O between glycerol molecules are stronger than intramolecular H-bonds O–H···O. Contributions of dispersion interactions in glycerol–dimethyl sulfoxide complexes are 30–40%, in the case of glycerol dimers – 30%. In dimethyl sulfoxide dimers, this contribution is maximum: from 40% to 60%. Dimethyl sulfoxide molecules are embedded in the network of hydrogen bonds of glycerol. Taking solvation into account leads to strengthening of intermolecular bonds O–H···O and weakening of other intermolecular interactions. In some cases, a rupture of weak intermolecular bonds C–H···O and intramolecular bonds O–H···O is observed.*

**Keywords:** glycerol, dimethyl sulfoxide, hydrogen bond, molecular complexes, quantum chemical calculation

### Для цитирования:

Круглякова А.А., Крестянинов М.А., Никитин М.Е., Егоров Г.И. Водородное связывание в комплексах глицерина и диметилсульфоксида. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2025. Т. 68. Вып. 10. С. 46–57. DOI: 10.6060/ivkkt.20256810.7180.

**For citation:**

Kruglyakova A.A., Krestyaninov M.A., Nikitin M.E., Egorov G.I. Hydrogen bonding in glycerol and dimethyl sulfoxide complexes. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 10. P. 46–57. DOI: 10.6060/ivkkt.20256810.7180.

**ВВЕДЕНИЕ**

Применение экспериментальных физико-химических методов для изучения кластеров с водородными связями в жидких смесях не позволяет получить детальную информацию об их структуре и составе. В настоящее время в компьютерной химии существует целый ряд подходов для определения топологии водородных связей [1–4]. Несмотря на это, число работ, направленных на исследование комплексов с водородными связями, образующихся в неводных смесях, невелико.

Глицерин (ГЛ) и диметилсульфоксид (ДМСО) широко используются в качестве криопротекторов клеток, биологических тканей, биологических макромолекул. Оба растворителя являются эндоцеллюлярными, т.е. проникающими внутрь клетки. Молекулярные взаимодействия, а именно образование водородных связей в криосистемах играют определяющую роль при протекании биохимических процессов при криоконсервировании. Создание необходимой среды для криоконсервации биологических материалов с целью долгосрочного их хранения в замороженном состоянии является важной актуальной задачей в практической биологии и медицине.

Глицерин, как вода и этиленгликоль, относится к ряду растворителей с развитой сеткой водородных связей. Молекула ГЛ обладает тремя донорными и акцепторными центрами, что отвечает условиям образования пространственной сетки Н-связей [5], а наличие трех гидроксильных групп является причиной сложного конформационного поведения ГЛ в конденсированной фазе. Молекула глицерина является гибкой, она способна образовывать 126 теоретически возможных конформеров [6], способных к образованию как внутри- так и межмолекулярных водородных связей. Уникальные свойства этой системы являются следствием изменения соотношения вышеупомянутых связей [6–9]. Известно, что в системах, содержащих глицерин, определяющее значение имеет специфическая сольватация функциональных групп глицерина [10–12].

Диметилсульфоксид является полярным апротонным растворителем, не обладающим собственной трехмерной сеткой водородных связей и склонным к самоассоциации [13]. Он широко используется в биологии и медицине, т.к. стимулирует

транспортный процесс через мембраны клетки в ткани [14–15]. Как известно, сульфоксиды образуют прочные водородные связи с различными донорами протонов, такими как вода, кислоты и спирты, в том числе и с глицерином. Например, с водой диметилсульфоксид формирует сетку водородных связей, и эта ассоциация стабилизирована формированием комплекса вода–диметилсульфоксид состава 2:1. Проведенное ранее моделирование методами МД [16–19] показало, что в ДМСО присутствуют слабые водородные связи  $C-H \cdots O=S$ , и что два диполя ДМСО связываются антипараллельным способом.

В настоящее время в литературе имеются несколько работ, в которых изучались свойства смеси глицерин + диметилсульфоксид [10–12, 20–25]. Прежде всего, эта система изучалась как криопротекторный агент. Серьезное внимание было уделено воздействию этой системы на структуру белков [10–12, 22, 26]. Было показано, что хотя и ДМСО, и глицерин являются наиболее распространенными криопротекторами, способы, которыми они связываются с липидными мембранами и межфазной водой, обеспечивая защиту клеток, совершенно различны [22]. Так ДМСО полностью отделяет воду от липидной поверхности, в то время как глицерин равномерно изменяет структуру воды, таким образом препятствуя разрушению мембраны при кристаллизации воды.

Имеющиеся литературные данные по физико-химическим свойствам не отражают в полной мере многие особенности данной системы, неясными остаются многие фундаментальные вопросы, касающиеся межмолекулярных взаимодействий, роли водородных связей и т.д. Оба растворителя имеют близкие значения диэлектрической проницаемости, показателей преломления, плотности и размеров молекул. Ранее в работах [10, 23] было показано, что смеси глицерин + диметилсульфоксид не являются гомогенными. Авторы указывают на образование двух микроскопических ( $> 300$  нм) жидких фаз с различной полярностью, существующих в области 0,05–0,3 м.д. глицерина. Эти результаты объяснены с точки зрения преимущественной сольватации. Было показано, что диэлектрические свойства, коэффициенты преломления смеси диметилсульфоксид + глицерин слабо зависят от состава [11]. В работе [24] методами ЯМР и диэлектрической спектроскопии было показано, что смесь глицерин +

диметилсульфоксид ведет себя как почти идеальная система. Авторы пришли к выводу, что хотя ДМСО является апротонным растворителем, его молекула постоянно включена в сетку водородных связей глицерина, т.е. подтвердили наличие в смеси совместной трехмерной сетки водородных связей.

Также нами были изучены объемные свойства смеси глицерин + диметилсульфоксид в широком интервале температур [25]. Было показано, что образование смеси глицерин + диметилсульфоксид происходит с уменьшением объема, избыточный мольный объем характеризуется минимумом при эквимольном соотношении компонентов. Мольная изобарная расширяемость смеси глицерин + диметилсульфоксид увеличивается с ростом концентрации ДМСО. Температурные коэффициенты предельных мольных расширяемостей глицерина в диметилсульфоксиде и диметилсульфоксида в глицерине являются отрицательными, что свидетельствует об уменьшении влияния соответствующей сольватной оболочки с ростом температуры.

Целью данного исследования является изучение структуры и взаимодействий в комплексах глицерин + диметилсульфоксид разного состава методами квантовой химии, с учетом дисперсионной поправки D3. Рассмотрено образование как сильных водородных связей  $O-H\cdots O$ , так и слабых связей, в частности  $C-H\cdots O$ , между компонентами. Для этих целей использовались методы анализа взаимодействия, такие как NBO и QTAIM, которые позволяют рассмотреть не только водородные связи, но и слабые Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия.

#### МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Квантово-химические расчеты (оптимизация структуры и расчет колебательных частот) димеров глицерина и диметилсульфоксида, а также комплексов глицерин–диметилсульфоксид состава 1:1, 2:1, 1:2, 3:1, 1:3 проводились методом DFT с функционалом B3LYP [27] с учетом дисперсионной поправки D3 [28] и базисным набором 6-311++G(d,p) [29, 30], включающим как поляризационные, так и диффузные функции с помощью программного пакета Gaussian 16 [31]. В программе GaussView были построены начальные конфигурации изучаемых комплексов и проведен квантово-химический расчет энергетических, геометрических и топологических характеристик комплексов глицерина с диметилсульфоксидом различного состава как без учета, так и с учетом влияния среды. Последний реализован методом IEFPCM [32]. Предварительный конформационный поиск

для определения наиболее энергетически выгодных конформеров изучаемых комплексов не проводился, при оптимизации программа сама находила локальный минимум, соответствующий исходной структуре. В качестве среды использовался диметилсульфоксид, включенный во встроенную базу данных Gaussian. В среде проведена полная оптимизация структуры комплексов, при этом структуры мало изменялись.

Был рассчитан электростатический потенциал на поверхности Ван-дер-Ваальса. Под поверхностью Ван-дер-Ваальса понималась изоповерхность электронной плотности со значением 0,001 е.

Энергии межмолекулярного взаимодействия  $E_{\text{сорт}}$  с учетом суперпозиционной базисной ошибки BSSE [33] рассчитывали по уравнению:

$$E_{\text{сорт}} = E(AB, aUb, R) - [E(A, aUb, R) + E(B, aUb, R)], \quad (1)$$

где  $E(AB, aUb, R)$ ,  $E(A, aUb, R)$ ,  $E(B, aUb, R)$  – полные электронные энергии комплекса и исходных молекул;  $aUb$  – базисный набор комплекса  $AB$ ;  $R$  – расстояние между молекулами  $A$  и  $B$  в комплексе  $AB$ . Суперпозиционную ошибку BSSE определяли как:

$$BSSE = [E(A, aUb, R) - E(A, a, R)] + [E(B, aUb, R) - E(B, b, R)], \quad (2)$$

где  $E(A, a, R)$  и  $E(B, b, R)$  – энергии исходных молекул;  $a$  и  $b$  – базисный набор изолированных молекул. К сожалению, Gaussian не позволяет рассчитывать энергии взаимодействия в случае учета среды. Вклады дисперсионных взаимодействий  $E_{\text{disp}}$  рассчитывали как разность энергий взаимодействия с учетом дисперсионной поправки и без ее учета.

Как известно, существуют различные критерии образования водородной связи. К ним относятся: геометрические критерии, в общем случае для связи  $X\cdots H-Y$ , это расстояния  $X\cdots Y$ ,  $X\cdots H$  и угол водородной связи  $X\cdots H-Y$ . Также к критериям водородной связи относят перенос заряда с орбиталей неподеленных электронных пар атома – акцептора протона ( $X$ ) на антисвязывающую орбиталь  $H-Y$  – молекулы – донора протона. Важной характеристикой водородной связи является наличие критической точки электронной плотности типа (3, -1) на связевом пути  $X\cdots H$  [34].

В ходе анализа NBO (анализ натуральных орбиталей связей – Natural Bond Orbital Analysis) были рассчитаны энергия стабилизации образующейся водородной связи ( $E_{\text{stab}}$ ) и величина переноса заряда ( $q_{\text{cr}}$ ) [1, 35] по уравнениям:

$$E_{\text{stab}} = -2 F_{IJ}^2 / \Delta E, \quad (3)$$

$$q_{ct} = 2(F_{IJ} / \Delta E)^2, \quad (4)$$

где  $F_{IJ} = \langle n_O | F | \sigma_{OH}^* \rangle$ ,  $\Delta E = \langle n_O | F | n_O \rangle - \langle \sigma_{OH}^* | F | \sigma_{OH}^* \rangle$ ,  $n_O$  – орбиталь неподеленной электронной пары атома кислорода молекулы – акцептора протона;  $\sigma_{OH}^*$  – антисвязывающая орбиталь ОН – связи молекулы – донора протона;  $F_{IJ}$  – недиагональный элемент матрицы Фока, характеризующий взаимодействие (перекрывание) данных орбиталей;  $F$  – эффективный орбитальный гамильтониан;  $\Delta E$  – разница орбитальных энергий.

Анализ электронной плотности комплексов был проведен на основе квантовой теории атомов в молекуле QTAИМ Бейдера [36] с использованием пакета AIMAll. Были определены критические точки электронной плотности в области водородной связи, в которых рассчитаны электронная плотность ( $\rho$ ) и плотность потенциальной энергии ( $V$ ). На основе этих данных с использованием корреляции, предложенной в работе Эспинозы [37], оценивали энергию водородной связи  $E_{НВ}$ :

$$E_{НВ} = \frac{1}{2} V(r_{CP}), \quad (5)$$

где  $V(r_{CP})$  – плотность потенциальной электронной энергии в критической точке электронной плотности.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показан электростатический потенциал на поверхности Ван-дер-Ваальса для диметилсульфоксида (а) и глицерина (б). Величина потенциала показывает возможные положения для наиболее предпочтительного взаимодействия этих молекул. Величина потенциала варьируется от  $-7,8 \cdot 10^{-2}$  до  $4,8 \cdot 10^{-2}$  атомных единиц. Для молекулы ДМСО вблизи атома кислорода наблюдается область с отрицательным электростатическим потенциалом, область с положительным потенциалом наблюдается вблизи атомов водорода  $H_3C$ -групп.

Для молекулы ГЛ величина потенциала варьируется от  $-5 \cdot 10^{-2}$  до  $6,1 \cdot 10^{-2}$  атомных единиц. Вблизи атомов кислорода также наблюдаются области с отрицательным электростатическим потенциалом, а в случае образования внутримолекулярных водородных связей потенциал становится менее отрицательным. Область с положительным потенциалом наблюдается вблизи атомов водорода у ОН – групп, образование внутримолекулярных водородных связей приводит к уменьшению потенциала.

Структуры полученных комплексов показаны на рис. 2-7, а геометрические, энергетические, топологические параметры комплексов приведены в таблице.

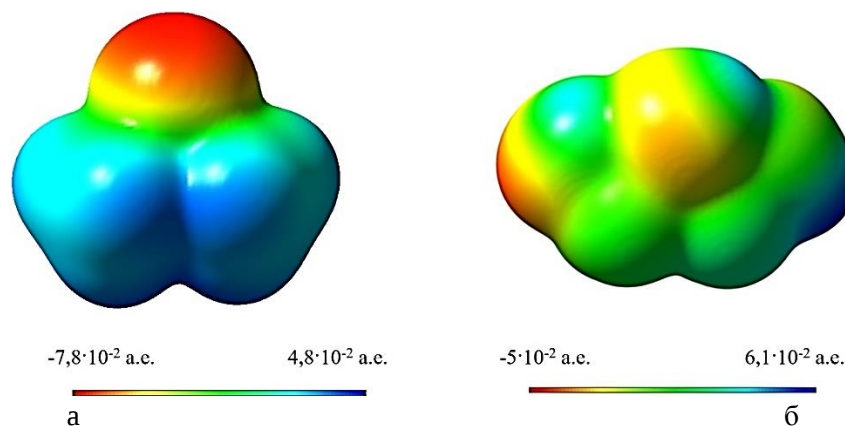


Рис. 1. Электростатический потенциал на поверхности Ван-дер-Ваальса для молекул диметилсульфоксида (а) и глицерина (б)  
Fig. 1. Electrostatic potential on the van der Waals surface for dimethyl sulfoxide (a) and glycerol (b) molecules

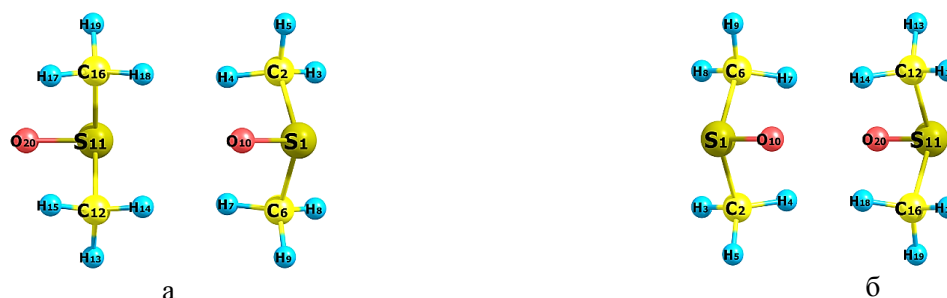


Рис. 2. Структура возможных димеров ДМСО–ДМСО  
Fig. 2. Structure of possible DMSO–DMSO dimers

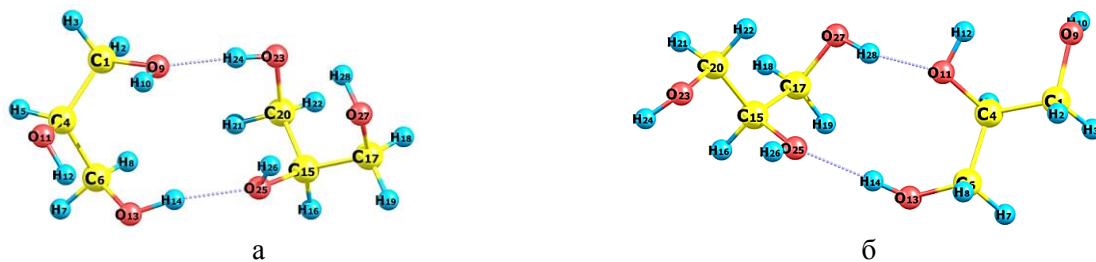
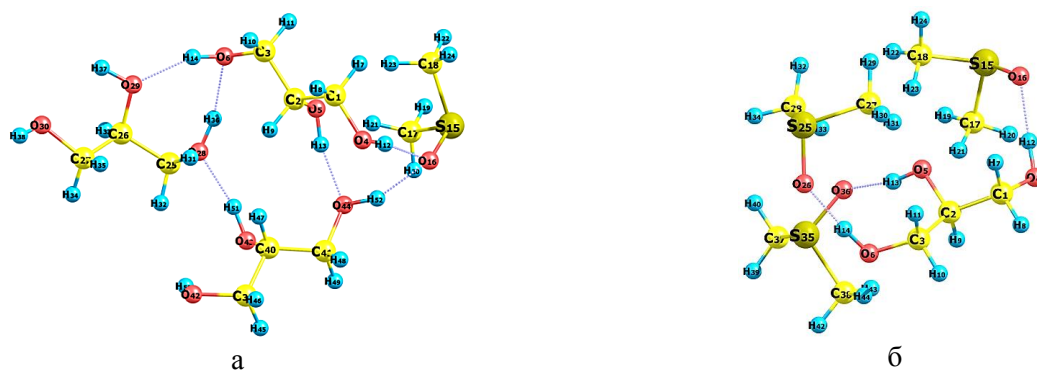
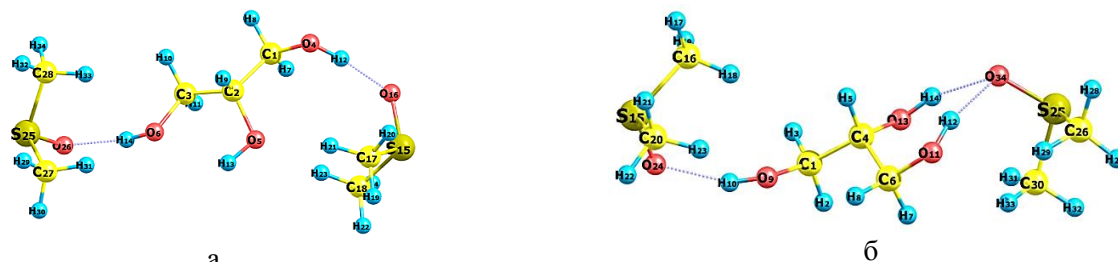
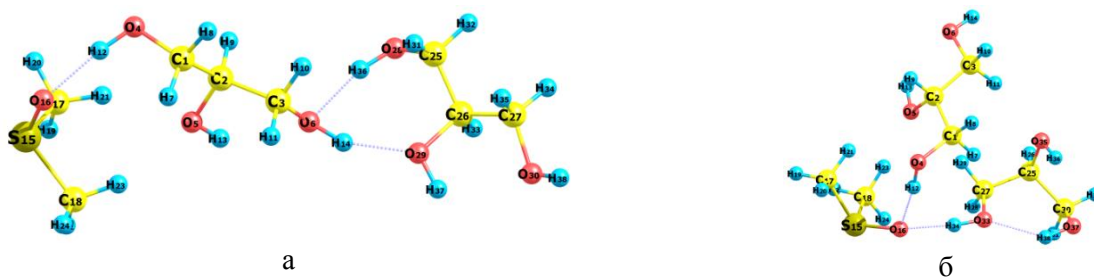


Рис. 3. Структура возможных димеров ГЛ–ГЛ  
Fig. 3. Structure of possible GL–GL dimers



Таблица

Типы связей, геометрические параметры связей, энергия межмолекулярного взаимодействия  $E_{\text{corr}}$  с учетом суперпозиционной базисной ошибки BSSE ( $E_{\text{corr}}$  (BSSE)), энергии дисперсионных взаимодействий  $E_{\text{disp}}$ , энергия стабилизации  $E_{\text{stab}}$ , величина переноса заряда qct, рассчитаны методом NBO, и электронная плотность  $\rho$  и плотность потенциальной энергии  $V$  в критических точках связей, рассчитаны методом QTAIM

**Table. Types of bonds, geometric parameters of bonds, intermolecular interaction energy  $E_{\text{corr}}$ , taking into account the basis set superposition error BSSE ( $E_{\text{corr}}$  (BSSE)), dispersion interaction energies  $E_{\text{disp}}$ , stabilization energy  $E_{\text{stab}}$ , charge transfer value qct, calculated by NBO method, and electron density  $\rho$  and potential energy density  $V$  at critical points of bonds, calculated by QTAIM method**

| Название структуры              | Тип связи                    | $r(X \cdots H)$ , Å | $r(X \cdots Y)$ , Å | $\angle X \cdots H - Y$ , ° | $E_{\text{corr}}$ (BSSE), кДж/моль | $E_{\text{disp}}$ , кДж/моль | $E_{\text{stab}}$ , кДж/моль | qct    | $\rho$ , а.е. | $V$ , а.е. |
|---------------------------------|------------------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------|------------------------------------|------------------------------|------------------------------|--------|---------------|------------|
| ДМСО–ДМСО<br>Рис. 2а            | C16–H18 $\cdots$ O10         | 2,360               | 3,210               | 133,54                      | -37,6<br>(5,8)                     | -21,4                        | 6,1                          | 0,0028 | +0,0123       | -0,0076    |
|                                 | O10 $\cdots$ S11             | -                   | 3,292               | -                           |                                    |                              | -                            | -      | +0,0076       | -0,0054    |
|                                 | C12–H14 $\cdots$ O10         | 2,360               | 3,210               | 133,55                      |                                    |                              | 6,1                          | 0,0028 | +0,0123       | -0,0076    |
|                                 | C6–H7 $\cdots$ S11           | 3,054               | 3,929               | 137,64                      |                                    |                              | 1,9                          | 0,0008 | +0,0059       | -0,0026    |
|                                 | C2–H4 $\cdots$ S11           | 3,054               | 3,929               | 137,64                      |                                    |                              | 1,9                          | 0,0008 | +0,0059       | -0,0026    |
| ДМСО–ДМСО<br>Рис. 2б            | C2–H4 $\cdots$ O20           | 2,238               | 3,237               | 151,17                      | -61,0<br>(5,0)                     | -25,0                        | 14,8                         | 0,0070 | +0,0152       | -0,0094    |
|                                 | C6–H7 $\cdots$ O20           | 2,238               | 3,237               | 151,17                      |                                    |                              | 14,8                         | 0,0070 | +0,0152       | -0,0094    |
|                                 | O20 $\cdots$ O10             | -                   | 3,520               | -                           |                                    |                              | -                            | -      | +0,0041       | -0,0028    |
|                                 | C16–H18 $\cdots$ O10         | 2,237               | 3,237               | 151,19                      |                                    |                              | 14,8                         | 0,0070 | +0,0152       | -0,0094    |
|                                 | C12–H14 $\cdots$ O10         | 2,237               | 3,237               | 151,18                      |                                    |                              | 14,8                         | 0,0070 | +0,0152       | -0,0094    |
| ДМСО–ДМСО<br>(сольв)<br>Рис. 2а | C16–H18 $\cdots$ O10         | 2,336               | 3,235               | 138,66                      |                                    |                              | 8,3                          | 0,0037 | +0,0130       | -0,0080    |
|                                 | C12–H14 $\cdots$ O10         | 2,336               | 3,235               | 138,66                      |                                    |                              | 8,3                          | 0,0037 | +0,0130       | -0,0080    |
|                                 | C6–H7 $\cdots$ S11           | 3,117               | 4,002               | 138,72                      |                                    |                              | 1,4                          | 0,0006 | +0,0049       | -0,0022    |
|                                 | C2–H4 $\cdots$ S11           | 3,117               | 4,002               | 138,72                      |                                    |                              | 1,4                          | 0,0006 | +0,0049       | -0,0022    |
| ДМСО–ДМСО<br>(сольв)<br>Рис. 2б | C2–H4 $\cdots$ O20           | 2,330               | 3,351               | 155,23                      |                                    |                              | 12,5                         | 0,0062 | +0,0130       | -0,0078    |
|                                 | C6–H7 $\cdots$ O20           | 2,330               | 3,351               | 155,23                      |                                    |                              | 12,5                         | 0,0062 | +0,0130       | -0,0078    |
|                                 | C16–H18 $\cdots$ O10         | 2,330               | 3,351               | 155,23                      |                                    |                              | 12,5                         | 0,0062 | +0,0130       | -0,0078    |
|                                 | C12–H14 $\cdots$ O10         | 2,330               | 3,351               | 155,22                      |                                    |                              | 12,5                         | 0,0062 | +0,0130       | -0,0078    |
| ГЛ–ГЛ<br>Рис. 3а                | O23–H24 $\cdots$ O9          | 1,786               | 2,756               | 171,68                      | -64,1<br>(5,3)                     | -19,6                        | 57,1                         | 0,0218 | +0,0344       | -0,0305    |
|                                 | O13–H14 $\cdots$ O25         | 1,814               | 2,779               | 169,13                      |                                    |                              | 58,7                         | 0,0252 | +0,0328       | -0,0277    |
|                                 | O27–H28 $\cdots$ O23         | 2,050               | 2,810               | 133,82                      |                                    |                              | 20,9                         | 0,0104 | +0,0232       | -0,0174    |
|                                 | (в)*                         | -                   | 3,325               | -                           |                                    |                              | -                            | -      | +0,0055       | -0,0036    |
|                                 | O25 $\cdots$ O9              | -                   | -                   | -                           |                                    |                              | -                            | -      | -             | -          |
| ГЛ–ГЛ<br>Рис. 3б                | O13–H14 $\cdots$ O25         | 1,833               | 2,790               | 167,35                      | -52,0<br>(4,7)                     | -17,4                        | 47,6                         | 0,0184 | +0,0307       | -0,0259    |
|                                 | O27–H28 $\cdots$ O11         | 1,868               | 2,827               | 167,48                      |                                    |                              | 48,8                         | 0,0221 | +0,0299       | -0,0239    |
|                                 | C17–H19 $\cdots$ O13         | 2,726               | 3,445               | 122,68                      |                                    |                              | 1,3                          | 0,0006 | +0,0064       | -0,0038    |
| ГЛ–ГЛ<br>(сольв)<br>Рис. 3а     | O23–H24 $\cdots$ O9          | 1,770               | 2,745               | 174,55                      |                                    |                              | 57,1                         | 0,0204 | +0,0358       | -0,0321    |
|                                 | O13–H14 $\cdots$ O25         | 1,826               | 2,776               | 163,15                      |                                    |                              | 56,5                         | 0,0247 | +0,0324       | -0,0271    |
|                                 | O27–H28 $\cdots$ O23         | 2,017               | 2,805               | 136,8                       |                                    |                              | 24,8                         | 0,0121 | +0,0245       | -0,0186    |
|                                 | (в)*                         | -                   | 3,270               | -                           |                                    |                              | -                            | -      | +0,0060       | -0,0040    |
|                                 | O25 $\cdots$ O9              | 2,040               | 2,680               | 121,68                      |                                    |                              | 16,8                         | 0,0083 | +0,0245       | -0,0196    |
| ГЛ–ГЛ<br>(сольв)<br>Рис. 3б     | O13–H14 $\cdots$ O25         | 1,805               | 2,775               | 173,04                      |                                    |                              | 57,1                         | 0,0231 | +0,0331       | -0,0286    |
|                                 | O11–H28 $\cdots$ O27         | 1,852               | 2,812               | 167,03                      |                                    |                              | 52,5                         | 0,0232 | +0,0309       | -0,0250    |
| ГЛ–ДМСО<br>Рис. 4а              | O4–H12 $\cdots$ O16          | 1,746               | 2,719               | 171,74                      | -65,6<br>(5,8)                     | -20,3                        | 77,7                         | 0,0343 | +0,0393       | -0,0360    |
|                                 | C17–H21 $\cdots$ O5          | 2,348               | 3,354               | 152,65                      |                                    |                              | 9,9                          | 0,0045 | +0,0122       | -0,0072    |
|                                 | C18–H23 $\cdots$ O5          | 2,307               | 3,325               | 154,49                      |                                    |                              | 10,0                         | 0,0039 | +0,0127       | -0,0076    |
|                                 | C17–H21 $\cdots$ O4          | 2,874               | 3,510               | 117,22                      |                                    |                              | 0,6                          | 0,0003 | +0,0051       | -0,0029    |
| ГЛ–ДМСО<br>Рис. 4б              | O19–H20 $\cdots$ O2          | 1,848               | 2,803               | 165,78                      | -83,6<br>(7,5)                     | -23,2                        | 50,6                         | 0,0228 | +0,0308       | -0,0260    |
|                                 | O21–H22 $\cdots$ O2          | 1,825               | 2,781               | 166,12                      |                                    |                              | 63,7                         | 0,0294 | +0,0348       | -0,0298    |
|                                 | C7–H9 $\cdots$ O21           | 2,684               | 3,470               | 128,54                      |                                    |                              | 1,8                          | 0,0010 | +0,0070       | -0,0042    |
|                                 | C3–H4 $\cdots$ O21           | 2,691               | 3,515               | 131,90                      |                                    |                              | 1,9                          | 0,0009 | +0,0062       | -0,0037    |
| ГЛ–ДМСО<br>(сольв)<br>Рис. 4а   | O4–H12 $\cdots$ O16          | 1,726               | 2,701               | 170,78                      |                                    |                              | 82,9                         | 0,0360 | +0,0407       | -0,0377    |
|                                 | C18–H23 $\cdots$ O5          | 2,330               | 3,342               | 153,63                      |                                    |                              | 10,1                         | 0,0043 | +0,0126       | -0,0075    |
|                                 | C17–H21 $\cdots$ O5          | 2,333               | 3,340               | 152,76                      |                                    |                              | 9,6                          | 0,0040 | +0,0123       | -0,0073    |
| ГЛ–ДМСО<br>(сольв)<br>Рис. 4б   | O19–H20 $\cdots$ O2          | 1,806               | 2,776               | 170,72                      |                                    |                              | 64,1                         | 0,0289 | +0,0340       | -0,0296    |
|                                 | O21 $\cdots$ H22 $\cdots$ O2 | 1,785               | 2,750               | 167,95                      |                                    |                              | 67,2                         | 0,0296 | +0,0364       | -0,0323    |

## Продолжение таблицы

|                                    |               |       |       |        |                  |       |      |        |         |         |
|------------------------------------|---------------|-------|-------|--------|------------------|-------|------|--------|---------|---------|
| 2ГЛ–<br>ДМСО<br>Рис. 5а            | O4–H12...O16  | 1,748 | 2,722 | 172,50 | -116,0<br>(9,8)  | -34,9 | 77,2 | 0,0341 | +0,0391 | -0,0357 |
|                                    | O28–H36...O6  | 1,888 | 2,827 | 161,15 |                  |       | 43,5 | 0,0209 | +0,0297 | -0,0236 |
|                                    | O6–H14...O29  | 1,801 | 2,727 | 157,34 |                  |       | 57,2 | 0,0236 | +0,0342 | -0,0302 |
|                                    | C18–H23...O5  | 2,298 | 3,313 | 153,99 |                  |       | 10,3 | 0,0040 | +0,0130 | -0,0078 |
|                                    | C17–H21...O5  | 2,336 | 3,342 | 152,54 |                  |       | 10,1 | 0,0046 | +0,0124 | -0,0074 |
| 2ГЛ–<br>ДМСО<br>Рис. 5б            | C17–H21...O4  | 2,885 | 3,514 | 116,82 | -125,9<br>(13,0) | -52,2 | 0,6  | 0,0003 | +0,0050 | -0,0028 |
|                                    | O33–H34...O16 | 1,771 | 2,744 | 173,82 |                  |       | 64,3 | 0,0269 | +0,0352 | -0,0318 |
|                                    | O4–H12...O16  | 1,830 | 2,797 | 172,09 |                  |       | 56,4 | 0,0245 | +0,0324 | -0,0276 |
|                                    | O37–H38...O33 | 1,963 | 2,731 | 134,37 |                  |       | 19,5 | 0,0073 | +0,0253 | -0,0207 |
|                                    | (в)*          | 2,170 | 2,715 | 114,32 |                  |       | 6,1  | 0,0031 | +0,0185 | -0,0152 |
|                                    | O5–H13...O6   | 2,377 | 3,430 | 161,13 |                  |       | 9,4  | 0,0040 | +0,0116 | -0,0068 |
|                                    | (в)*          | 2,823 | 3,721 | 139,24 |                  |       | 1,6  | 0,0008 | +0,0054 | -0,0031 |
|                                    | C3–H11...O35  | 2,548 | 3,530 | 148,81 |                  |       | 3,9  | 0,0020 | +0,0088 | -0,0052 |
|                                    | C1–H7...O35   | 2,740 | 3,279 | 110,13 |                  |       | 0,7  | 0,0004 | +0,0069 | -0,0041 |
|                                    | C1–H7...O33   | 2,374 | 3,377 | 152,35 |                  |       | 8,9  | 0,0042 | +0,0117 | -0,0068 |
|                                    | C17–H21...O4  | 2,333 | 3,348 | 154,26 |                  |       | 7,7  | 0,0029 | +0,0117 | -0,0070 |
| 2ГЛ–<br>ДМСО<br>(сольв)<br>Рис. 5а | C17–H21...O5  | 2,481 | 3,533 | 160,82 |                  |       | 25,6 | 0,0032 | +0,0102 | -0,0058 |
|                                    | C18–H23...O5  |       |       |        |                  |       |      |        |         |         |
|                                    | C27–H29...O5  |       |       |        |                  |       |      |        |         |         |
|                                    | O4–H12...O16  | 1,728 | 2,703 | 170,90 |                  |       | 82,8 | 0,0363 | +0,0407 | -0,0376 |
|                                    | O28–H36...O6  | 1,859 | 2,810 | 164,39 |                  |       | 49,3 | 0,0235 | +0,0315 | -0,0255 |
| 2ГЛ–<br>ДМСО<br>(сольв)<br>Рис. 5б | O6–H14...O29  | 1,780 | 2,711 | 157,96 |                  |       | 62,9 | 0,0259 | +0,0362 | -0,0324 |
|                                    | C18–H23...O5  | 2,326 | 3,337 | 153,51 |                  |       | 10,2 | 0,0044 | +0,0127 | -0,0075 |
|                                    | C17–H21...O5  | 2,329 | 3,337 | 152,89 |                  |       | 10,0 | 0,0042 | +0,0124 | -0,0074 |
|                                    | O33–H34...O16 | 1,750 | 2,727 | 174,49 |                  |       | 77,6 | 0,0344 | +0,0380 | -0,0349 |
|                                    | O4–H12...O16  | 1,792 | 2,767 | 174,40 |                  |       | 68,2 | 0,0307 | +0,0353 | -0,0310 |
|                                    | O37–H38...O33 | 1,921 | 2,718 | 137,55 |                  |       | 25,9 | 0,0099 | +0,0275 | -0,0231 |
|                                    | (в)*          | 2,532 | 3,560 | 156,00 |                  |       | 6,0  | 0,0028 | +0,0089 | -0,0051 |
|                                    | C3–H11...O35  | 2,801 | 3,734 | 143,13 |                  |       | 1,5  | 0,0008 | +0,0055 | -0,0032 |
|                                    | C1–H7...O35   | 2,538 | 3,494 | 145,33 |                  |       | 3,9  | 0,0020 | +0,0092 | -0,0055 |
|                                    | C1–H7...O33   | 2,359 | 3,360 | 152,01 |                  |       | 10,0 | 0,0047 | +0,0123 | -0,0072 |
| ГЛ–<br>2ДМСО<br>Рис. 6а            | C17–H21...O5  | 2,417 | 3,405 | 150,05 | -119,6<br>(10,0) | -36,1 | 4,9  | 0,0018 | +0,0098 | -0,0059 |
|                                    | C18–H23...O5  | 2,474 | 3,501 | 155,94 |                  |       | 6,7  | 0,0032 | +0,0104 | -0,0059 |
|                                    | C27–H29...O5  |       |       |        |                  |       |      |        |         |         |
|                                    | O6–H14...O26  | 1,764 | 2,704 | 158,98 |                  |       | 74,6 | 0,0347 | +0,0393 | -0,0353 |
|                                    | O5–H13...O6   | 2,172 | 2,715 | 114,17 |                  |       | 7,0  | 0,0034 | +0,0186 | -0,0155 |
|                                    | (в)*          | 1,751 | 2,724 | 172,15 |                  |       | 48,4 | 0,0252 | +0,0388 | -0,0353 |
|                                    | O4–H12...O16  | 2,542 | 3,359 | 130,84 |                  |       | 2,6  | 0,0011 | +0,0080 | -0,0049 |
| ГЛ–<br>2ДМСО<br>Рис. 6а            | C27–H31...O6  | 2,552 | 3,359 | 129,98 | -132,5<br>(11,6) | -40,9 | 3,1  | 0,0017 | +0,0091 | -0,0054 |
|                                    | C28–H33...O6  | 2,916 | 3,552 | 117,39 |                  |       | 0,5  | 0,0003 | +0,0047 | -0,0027 |
|                                    | C17–H21...O4  | 2,319 | 3,326 | 152,70 |                  |       | 10,4 | 0,0046 | +0,0127 | -0,0076 |
|                                    | C17–H21...O5  | 2,294 | 3,309 | 153,92 |                  |       | 10,9 | 0,0046 | +0,0132 | -0,0079 |
|                                    | C18–H23...O5  |       |       |        |                  |       |      |        |         |         |
|                                    | O11–H12...O34 | 1,856 | 2,805 | 164,09 |                  |       | 56,1 | 0,0259 | +0,0324 | -0,0271 |
|                                    | O13–H14...O34 | 1,865 | 2,805 | 161,96 |                  |       | 47,0 | 0,0215 | +0,0300 | -0,0252 |
| ГЛ–<br>2ДМСО<br>Рис. 6б            | O9–H10...O24  | 1,809 | 2,729 | 155,29 |                  |       | 61,3 | 0,0288 | +0,0357 | -0,0309 |
|                                    | C16–H18...O9  | 2,515 | 3,327 | 130,43 |                  |       | 3,3  | 0,0019 | +0,0100 | -0,0059 |
|                                    | C20–H23...O9  | 2,467 | 3,299 | 132,10 |                  |       | 3,8  | 0,0018 | +0,0093 | -0,0057 |
|                                    | C30–H31...O13 | 2,904 | 3,477 | 112,96 |                  |       | 0,3  | 0,0002 | +0,0049 | -0,0028 |
|                                    | C30–H33...O11 | 2,633 | 3,417 | 128,30 |                  |       | 2,1  | 0,0013 | +0,0077 | -0,0047 |
|                                    | C26–H29...O11 | 2,614 | 3,455 | 133,32 |                  |       | 2,6  | 0,0013 | +0,0072 | -0,0043 |
|                                    | O6–H14...O26  | 1,714 | 2,695 | 174,63 |                  |       | 91,4 | 0,0409 | +0,0426 | -0,0400 |
| ГЛ–<br>2ДМСО<br>(сольв)<br>Рис. 6а | O4–H12...O16  | 1,730 | 2,705 | 170,66 |                  |       | 81,1 | 0,0354 | +0,0403 | -0,0372 |
|                                    | C17–H21...O5  | 2,322 | 3,329 | 152,87 |                  |       | 9,7  | 0,0040 | +0,0124 | -0,0074 |
|                                    | C18–H23...O5  | 2,328 | 3,339 | 153,47 |                  |       | 10,6 | 0,0048 | +0,0128 | -0,0076 |
|                                    | O11–H12...O34 | 1,793 | 2,759 | 168,80 |                  |       | 66,4 | 0,0296 | +0,0359 | -0,0316 |
| ГЛ–<br>2ДМСО<br>(сольв)<br>Рис. 6б | O13–H14...O34 | 1,811 | 2,780 | 172,00 |                  |       | 63,0 | 0,0288 | +0,0337 | -0,0292 |
|                                    | O9–H10...O24  | 1,745 | 2,721 | 172,64 |                  |       | 73,7 | 0,0315 | +0,0387 | -0,0353 |
|                                    | O44–H52...O16 | 1,789 | 2,707 | 155,04 | -223,5<br>(22,7) | -82,7 | 63,0 | 0,0294 | +0,0359 | -0,0320 |
| 3ГЛ–<br>ДМСО<br>Рис. 7а            | O4–H12...O16  | 1,883 | 2,851 | 172,08 |                  |       | 43,6 | 0,0190 | +0,0277 | -0,0222 |
|                                    | O5–H13...O44  | 1,769 | 2,727 | 165,82 |                  |       | 72,2 | 0,0321 | +0,0380 | -0,0337 |
|                                    | O28–H36...O6  | 1,824 | 2,764 | 159,46 |                  |       | 60,0 | 0,0287 | +0,0344 | -0,0288 |

Продолжение таблицы

|                                    |               |       |       |        |                  |       |       |        |         |         |
|------------------------------------|---------------|-------|-------|--------|------------------|-------|-------|--------|---------|---------|
| ЗГЛ-<br>ДМСО<br>Рис. 7а            | O6-H14...O29  | 1,830 | 2,741 | 154,75 | -223,5<br>(22,7) | -82,7 | 50,1  | 0,0209 | +0,0321 | -0,0276 |
|                                    | O43-H51...O28 | 1,853 | 2,773 | 156,22 |                  |       | 48,0  | 0,0209 | +0,0313 | -0,0262 |
|                                    | C25-H32...O42 | 2,605 | 3,574 | 147,52 |                  |       | 3,7   | 0,0020 | +0,0078 | -0,0044 |
|                                    | C18-H23...O5  | 2,344 | 3,328 | 149,19 |                  |       | 10,6  | 0,0052 | +0,0130 | -0,0076 |
|                                    | O16...O5      | -     | 3,365 | -      |                  |       | -     | -      | +0,0056 | -0,0038 |
|                                    | C17-H21...O5  | 2,472 | 3,412 | 143,84 |                  |       | 2,6   | 0,0011 | +0,0082 | -0,0051 |
| ЗГЛ-<br>ДМСО<br>(сольв)<br>Рис. 7а | C17-H21...O44 | 2,761 | 3,198 | 103,66 |                  |       | -     | -      | +0,0062 | -0,0040 |
|                                    | O44-H52...O16 | 1,753 | 2,701 | 161,69 |                  |       | 79,3  | 0,0377 | +0,0392 | -0,0358 |
|                                    | O4-H12...O16  | 1,839 | 2,803 | 168,59 |                  |       | 56,0  | 0,0248 | +0,0312 | -0,0261 |
|                                    | O5-H13...O44  | 1,769 | 2,731 | 166,99 |                  |       | 71,0  | 0,0315 | +0,0377 | -0,0334 |
|                                    | O28-H36...O6  | 1,809 | 2,763 | 163,22 |                  |       | 64,5  | 0,0307 | +0,0357 | -0,0301 |
|                                    | O6-H14...O29  | 1,798 | 2,719 | 156,00 |                  |       | 57,8  | 0,0241 | +0,0347 | -0,0307 |
|                                    | O43-H51...O28 | 1,790 | 2,750 | 166,66 |                  |       | 64,9  | 0,0281 | +0,0361 | -0,0316 |
|                                    | C25-H32...O42 | 2,850 | 3,721 | 136,85 |                  |       | 0,9   | 0,0005 | +0,0049 | -0,0027 |
|                                    | C18-H23...O5  | 2,442 | 3,440 | 151,52 |                  |       | 8,2   | 0,0039 | +0,0108 | -0,0061 |
| ГЛ-<br>ЗДМСО<br>Рис. 7б            | C17-H21...O5  | 2,746 | 3,679 | 143,49 | -187,9<br>(22,7) | -78,2 | 1,0   | 0,0004 | +0,0049 | -0,0030 |
|                                    | C17-H21...O44 | 2,795 | 3,335 | 110,37 |                  |       | 0,3   | 0,0001 | +0,0054 | -0,0034 |
|                                    | O6-H14...O26  | 1,739 | 2,716 | 174,51 |                  |       | 72,9  | 0,0304 | +0,0387 | -0,0356 |
|                                    | O4-H12...O16  | 1,791 | 2,766 | 174,89 |                  |       | 65,0  | 0,0289 | +0,0349 | -0,0304 |
|                                    | O5-H13...O36  | 1,755 | 2,716 | 166,49 |                  |       | 80,4  | 0,0374 | +0,0376 | -0,0344 |
|                                    | C38-H44...O6  | 2,242 | 3,144 | 138,76 |                  |       | 10,0  | 0,0041 | +0,0155 | -0,0096 |
|                                    | C28-H33...O36 | 2,322 | 3,342 | 155,05 |                  |       | 13,5  | 0,0070 | +0,0133 | -0,0080 |
|                                    | C18-H23...O5  | 2,221 | 3,232 | 153,47 |                  |       | 10,9  | 0,0043 | +0,0147 | -0,0092 |
| ГЛ-<br>ЗДМСО<br>(сольв)<br>Рис. 7б | C27-H31...O5  | 2,199 | 3,266 | 165,12 |                  |       | 19,1  | 0,0093 | +0,0170 | -0,0104 |
|                                    | C17-H21...O5  | 2,338 | 3,323 | 149,52 |                  |       | 8,8   | 0,0045 | +0,0131 | -0,0077 |
|                                    | C17-H21...O4  | 2,928 | 3,507 | 113,47 |                  |       | 0,4   | 0,0002 | +0,0048 | -0,0027 |
|                                    | O6-H14...O26  | 1,733 | 2,709 | 171,69 |                  |       | 80,7  | 0,0352 | +0,0399 | -0,0368 |
|                                    | O4-H12...O16  | 1,770 | 2,731 | 165,54 |                  |       | 69,3  | 0,0305 | +0,0366 | -0,0325 |
|                                    | O5-H13...O36  | 1,708 | 2,680 | 169,54 |                  |       | 102,0 | 0,0480 | +0,0429 | -0,0409 |
|                                    | C38-H44...O6  | 2,417 | 3,290 | 136,25 |                  |       | 5,4   | 0,0024 | +0,0114 | -0,0067 |
|                                    | C28-H33...O36 | 2,382 | 3,390 | 153,09 |                  |       | 10,8  | 0,0057 | +0,0122 | -0,0073 |
|                                    | C18-H23...O5  | 2,260 | 3,278 | 154,83 |                  |       | 10,4  | 0,0039 | +0,0137 | -0,0084 |
| Рис. 7б                            | C27-H31...O5  | 2,261 | 3,328 | 165,34 |                  |       | 15,8  | 0,0079 | +0,0151 | -0,0090 |
|                                    | C17-H21...O5  | 2,445 | 3,417 | 148,00 |                  |       | 5,6   | 0,0030 | +0,0103 | -0,0060 |
|                                    | C17-H21...O36 | 2,660 | 3,520 | 135,51 |                  |       | 1,2   | 0,0003 | +0,0059 | -0,0036 |
|                                    |               |       |       |        |                  |       |       |        |         |         |

Примечание: (в)\* – внутримолекулярная связь

Note: (v)\* – intramolecular bond

На рис. 2 представлены димеры ДМСО–ДМСО, с различной взаимной ориентацией молекул. Для комплекса, показанного на рис. 2а, дипольные моменты молекул векторно складываются, тогда как для другой структуры (рис. 2б) они компенсируют друг друга и поэтому суммарный дипольный момент комплекса равен нулю. Энергия взаимодействия для первого комплекса (рис. 2а) составляет -37,6 кДж/моль, для второго (рис. 2б) – -61,0 кДж/моль, а вклады дисперсионных взаимодействий близки и составляют 57% и 41%. Первый комплекс характеризуется взаимодействиями С–Н...О, О...S, С–Н...S, в то время как второй комплекс взаимодействиями С–Н...О, О...О. В случае второго комплекса С–Н...О взаимодействие более сильное. Взаимодействие О...S в первом комплексе более сильное, чем О...О во втором комплексе. Взаимодействие С–Н...S в первом комплексе сопоставимо с О...О во втором комплексе, по данным метода QTAIM (плотность потенциальной энергии в критической точке). Взаимодействия

О...О ( $V = -0,0028$  а.е.) и О...S ( $V = -0,0054$  а.е.) можно отнести к Ван-дер-Ваальсовым, тогда как С–Н...О ( $V = -0,0094$  –  $-0,0076$  а.е.) и С–Н...S ( $V = -0,0026$  а.е.) взаимодействия, соответственно, к слабым водородным связям. Учет сольватации приводит к меньшему количеству взаимодействий, для первого комплекса исчезло взаимодействие О...S, второго – О...О. Взаимодействие С–Н...О в первом комплексе немного усилилось, а взаимодействие С–Н...S слегка ослабло. Взаимодействие С–Н...О во втором комплексе ослабло, в отличие от первого комплекса.

На рис. 3 представлены два димера ГЛ–ГЛ из большого количества возможных структур. Энергия взаимодействия для первого комплекса (рис. 3а) составляет -64,1 кДж/моль, для второго (рис. 3б) – -52,0 кДж/моль, вклады дисперсионных взаимодействий также близки и составляют порядка 30%, что слегка меньше, чем для димеров ДМСО–ДМСО. Первый комплекс характеризуется

взаимодействиями  $O-H\cdots O$ ,  $O\cdots O$ , второй комплекс  $O-H\cdots O$ ,  $C-H\cdots O$ . В первом комплексе наблюдается внутримолекулярная водородная связь  $O-H\cdots O$ , которая намного слабее, чем межмолекулярная. В случае первого комплекса межмолекулярные связи  $O-H\cdots O$  сильнее, чем для второго комплекса. Взаимодействие  $O\cdots O$  в первом комплексе сопоставимо с взаимодействием  $C-H\cdots O$  во втором комплексе. Взаимодействие  $O\cdots O$  относится к Ван-дер-Ваальсовым ( $V = -0,0036$  а.е.), тогда как  $C-H\cdots O$  взаимодействия можно отнести к слабым водородным связям ( $V = -0,0038$  а.е.), а  $O-H\cdots O$  взаимодействия – к водородным связям средней силы ( $V = -0,0305 - -0,0174$  а.е.). В случае комплексов с учетом сольватации для первого комплекса появляется еще одна внутримолекулярная водородная связь, при этом межмолекулярные водородные связи ведут себя по-разному, одна немного усиливается, другая ослабляется. Во втором комплексе с учетом сольватации взаимодействие  $C-H\cdots O$  отсутствует, два других взаимодействия  $O-H\cdots O$  ненамного усиливаются. Как в случае с димерами молекул ДМСО, так и с димерами молекул ГЛ данные QTAIM и NBO согласуются друг с другом.

На рис. 4 представлены два комплекса ГЛ–ДМСО состава 1:1. Энергия взаимодействия для первого комплекса (рис. 4а) составляет  $-65,6$  кДж/моль, для второго (рис. 4б) –  $-83,6$  кДж/моль, энергии дисперсионных взаимодействий тоже близки и составляют порядка 30%. В первом и втором комплексах наблюдаются различное количество связей  $O-H\cdots O$  и  $C-H\cdots O$ . Взаимодействие  $O-H\cdots O$  в первом комплексе сильнее, чем во втором комплексе, но во втором комплексе обнаружены две такие связи между ГЛ и ДМСО. В первом комплексе существует три связи  $C-H\cdots O$ , среди которых одна слабая, две другие значительно более сильные. Во втором комплексе две связи  $C-H\cdots O$  слабее, чем две аналогичные связи в первом комплексе. Межмолекулярные связи  $C-H\cdots O$  слабее связей  $O-H\cdots O$ . Взаимодействия  $C-H\cdots O$  можно характеризовать как слабые водородные связи ( $V = -0,0076 - -0,0029$  а.е.), а  $O-H\cdots O$  взаимодействия можно отнести к водородным связям средней силы ( $V = -0,0360 - -0,0260$  а.е.). Учет сольватации также приводит к уменьшению числа связей, если в первом комплексе исчезает одна более слабая связь  $C-H\cdots O$ , то во втором комплексе также исчезают две связи  $C-H\cdots O$ . И в первом, и втором комплексах наблюдается небольшое усиление всех взаимодействий.

На рис. 5 представлены две из множества возможных структур комплексов ГЛ–ДМСО состава 2:1. Если в первом комплексе существует одна Н-связь между молекулами глицерина и диметилсульфоксида и две Н-связи между молекулами глицерина, то во втором комплексе имеется по одной связи между молекулой диметилсульфоксида и двумя молекулами глицерина. Сравнительный анализ этих двух комплексов показывает, что в комплексе на рис. 5б наблюдается больше взаимодействий за счет внутримолекулярных  $O-H\cdots O$  и межмолекулярных  $C-H\cdots O$ , в отличие от комплекса на рис. 5а, в котором имеется на одну межмолекулярную связь  $O-H\cdots O$  больше. Энергия взаимодействия для первого комплекса (рис. 5а) составляет  $-116,0$  кДж/моль, для второго (рис. 5б) –  $-125,9$  кДж/моль, вклад дисперсионных взаимодействий также больше для второго комплекса и составляет 30% и 41%. Взаимодействия  $O-H\cdots O$  в этих комплексах довольно сильно отличаются. Внутримолекулярные связи  $O-H\cdots O$  слабее, чем межмолекулярные. Межмолекулярные связи  $C-H\cdots O$  также слабее, чем  $O-H\cdots O$ . Здесь взаимодействия  $C-H\cdots O$  являются слабыми водородными связями ( $V = -0,0078 - -0,0028$  а.е.), а  $O-H\cdots O$  взаимодействия относятся к водородным связям средней силы ( $V = -0,0357 - -0,0152$  а.е.). Расчет показывает, что при учете сольватации для первого комплекса исчезает самая слабая связь  $C-H\cdots O$ , для второго исчезает внутримолекулярная связь  $O-H\cdots O$  и одна из межмолекулярных связей  $C-H\cdots O$ . В первом комплексе взаимодействия  $O-H\cdots O$  усиливаются ненамного, взаимодействия  $C-H\cdots O$  слабо изменяются. Во втором комплексе, как и в первом, наблюдается усиление внутри и межмолекулярных взаимодействий  $O-H\cdots O$  и относительно слабо изменяются взаимодействия  $C-H\cdots O$ .

На рис. 6 представлены две из множества возможных структур комплексов ГЛ–ДМСО состава 1:2. В первом комплексе наблюдаются две связи между молекулой ГЛ и двумя молекулами ДМСО, а во втором – три такие связи. Энергия взаимодействия для первого комплекса (рис. 6а) составляет  $-119,6$  кДж/моль, для второго (рис. 6б) –  $-132,5$  кДж/моль, вклад дисперсионных взаимодействий также больше для второго комплекса и составляет примерно 30%. В первом комплексе существует слабая внутримолекулярная Н-связь  $O-H\cdots O$ . Межмолекулярные связи  $O-H\cdots O$  для первого комплекса являются более сильными, чем для второго, однако если в первом комплексе их две, то во втором три. Энергия слабых связей  $C-H\cdots O$  для двух комплексов варьируется довольно в широком

интервале. Взаимодействия  $C-H\cdots O$  можно отнести к слабым водородным связям ( $V = -0,0079 - -0,0027$  а.е.), а  $O-H\cdots O$  взаимодействия, соответственно, к водородным связям средней силы ( $V = -0,0353 - -0,0155$  а.е.). Учет сольватации приводит в первом комплексе к исчезновению самой слабой связи  $C-H\cdots O$  и внутримолекулярной связи  $O-H\cdots O$ , а во втором комплексе – к исчезновению всех межмолекулярных связей  $C-H\cdots O$ . При этом связи  $O-H\cdots O$  в обоих комплексах усиливаются, а связи  $C-H\cdots O$  в первом комплексе мало изменяются.

На рис. 7 приведены две из множества возможных структур комплексов ГЛ–ДМСО состава 3:1 (а) и 1:3 (б). В первом комплексе молекула ДМСО образует две Н-связи с разными молекулами глицерина и при этом образуется четыре межмолекулярные связи между молекулами глицерина. Во втором комплексе молекулы ДМСО образуют по одной связи с молекулой глицерина. Энергия взаимодействия для первого комплекса (рис. 7а) составляет  $-223,5$  кДж/моль, для второго (рис. 7б) –  $-187,9$  кДж/моль, вклад дисперсионных взаимодействий для первого комплекса больше и составляет порядка 40%. Первый комплекс характеризуется взаимодействиями  $O-H\cdots O$ ,  $C-H\cdots O$  и  $O\cdots O$ . Взаимодействие  $C-H\cdots O$  слабее, чем  $O-H\cdots O$ , взаимодействие  $O\cdots O$  сопоставимо с взаимодействием  $C-H\cdots O$ . Взаимодействие  $O\cdots O$  является Ван-дер-Ваальсовым взаимодействием ( $V = -0,0038$  а.е.), тогда как  $C-H\cdots O$  взаимодействия можно отнести к слабым водородным связям ( $V = -0,0104 - -0,0027$  а.е.), а  $O-H\cdots O$  взаимодействия, соответственно, к водородным связям средней силы ( $V = -0,0356 - -0,0222$  а.е.). С учетом сольватации исчезает только взаимодействие  $O\cdots O$ . Как и в других комплексах, наблюдается усиление взаимодействий  $O-H\cdots O$  и ослабление взаимодействий  $C-H\cdots O$ . Во втором комплексе присутствуют взаимодействия  $O-H\cdots O$  и  $C-H\cdots O$ . С учетом сольватации одна связь  $C-H\cdots O$  исчезла, но появилась другая связь  $C-H\cdots O$ . Также межмолекулярные взаимодействия  $O-H\cdots O$  становятся сильнее, а взаимодействия  $C-H\cdots O$  ослабевают. Для всех рассматриваемых комплексов данные QTAИМ и NBO согласуются друг с другом.

#### ВЫВОДЫ

Проведены квантово-химические расчеты димеров ДМСО–ДМСО и ГЛ–ГЛ, а также комплексов ГЛ–ДМСО состава 1:1, 2:1, 1:2, 3:1, 1:3. Рассчитаны энергии взаимодействия, вклады дисперсионных взаимодействий и параметры Н-свя-

зей. Показано, что между молекулами ДМСО в димерах могут образовываться слабые водородные связи  $C-H\cdots O$  и  $C-H\cdots S$ , а также Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия  $O\cdots S$ , и  $O\cdots O$ . Вклады дисперсионных взаимодействий для димеров ДМСО–ДМСО являются максимальными и составляют до 57%.

Между молекулами ГЛ в димерах имеют место Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия  $O\cdots O$  и водородные связи  $O-H\cdots O$ ,  $C-H\cdots O$ , причем водородная связь  $O-H\cdots O$  сильнее, чем другие взаимодействия. Внутримолекулярная  $O-H\cdots O$  водородная связь слабее, чем межмолекулярная по данным QTAИМ (плотность потенциальной энергии в критической точке). Вклад дисперсионных взаимодействий в димерах глицерина составляет порядка 30%, доля этих взаимодействий меньше чем в димерах ДМСО.

Для комплексов ГЛ–ДМСО также возможно образование водородных связей  $O-H\cdots O$ ,  $C-H\cdots O$ , здесь взаимодействие  $O-H\cdots O$  также сильнее. Вклады дисперсионных взаимодействий в этих комплексах составляют 30-40%, что сопоставимо с димерами глицерина. Молекулы диметилсульфоксида могут встраиваться в сетку связей глицерина. Учет сольватации приводит к усилению межмолекулярных связей  $O-H\cdots O$  и ослаблению других межмолекулярных взаимодействий по данным QTAИМ.

Для всех рассматриваемых комплексов данные QTAИМ и NBO согласуются друг с другом.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант No 24-23-00058).*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.*

*The work was carried out with financial support from the Russian Science Foundation (grant No. 24-23-00058).*

*The authors declare the absence of a conflict of interest warranting disclosure in this article.*

#### ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Weinhold F., Klein R.A. // *Mol. Phys.* 2012. V. 110. P. 565-579. DOI: 10.1080/00268976.2012.661478.
2. Лихонина А.Е., Березин М.Б., Крестьянинов М.А., Березин Д.Б. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 10. С. 29-39. Likhonina, A.E., Berezin M.B., Krest'yaninov M.A., Berezin D.B. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 10. P. 29-39. DOI: 10.6060/ivkkt.20216410.6464.

3. Федоров М.С., Филиппов А.А., Филиппов И.А., Гиричева Н.И., Сырбу С.А., Киселев М.Р. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 12. С. 12–23. Fedorov M.S., Filippov A.A., Filippov I.A., Giricheva N.I., Syrbu S.A., Kiselev M.R. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 12. P. 12–23. DOI: 10.6060/ivkkt.20226512.6665.
4. Устинов И.И., Блохин И.В., Атрощенко Ю.М., Шахкельдян И.В., Кобраков К.И. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 1. С. 11–19. Ustinov I.I., Blokhin I.V., Atroshchenko Yu.M., Shakhkel'dyan I.V., Kobrakov K.I. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2019. V. 62. N 1. P. 11–19. DOI: 10.6060/ivkkt.20196201.5893.
5. Родникова М.Н., Агаян Г.М., Балабаев Н.К., Солонина И.А., Широкова Е.В. // *Ж. физ. химии*. 2021. Т. 95. № 5. С. 770–779. DOI: 10.31857/S0044453721050228. Rodnikova M.N., Agayan G.M., Balabaev N.K., Solonina I.A., Shirokova E.V. // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2021. V. 95. N 5. P. 974–982. DOI: 10.1134/S0036024421050216.
6. Yongye A.B., Foley B.L., Woods R.J. // *J. Phys. Chem. A*. 2008. V. 112. P. 2634–2639. DOI: 10.1021/jp710544s.
7. Jahn D.A., Akinkunmi F.O., Giovambattista N. // *J. Phys. Chem. B*. 2014. V. 118. P. 11284–11294. DOI: 10.1021/jp5059098.
8. Chelli R., Gervasio F.L., Gellini C., Procacci P., Cardini G., Schettino V. // *J. Phys. Chem. A*. 2000. V. 104. P. 5351–5357. DOI: 10.1021/jp0000883.
9. Towey J.J., Soper A.K., Dougan L. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011. V. 13. P. 9397–9406. DOI: 10.1039/C0CP02136A.
10. Koley S., Kaur H., Ghosh S. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. V. 16. P. 22352. DOI: 10.1039/C4CP03525A.
11. Angulo G., Brucka M., Gerecke M., Grampp G., Jeannerat D., Milkiewicz J., Mitrev Y., Radzewicz C., Rosspeintner A., Vauthey E., Wnuk P. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. V. 18. P. 18460. DOI: 10.1039/C6CP02997C.
12. Schrader A.M., Cheng C.-Y., Israelachvili J.N., Han S. // *J. Chem. Phys.* 2016. V. 145. P. 041101. DOI: 10.1063/1.4959904n.
13. Vergenz R.A., Yazji I., Whittington C., Daw J., Tran K.T. // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. P. 12318–12327. DOI: 10.1021/jo8012435.
14. Paolantoni M., Gallina M.E., Sassi P., Morresi A. // *J. Chem. Phys.* 2009. V. 130. P. 164501. DOI: 10.1063/1.3116250.
15. Mandumpal J.B., Kred C.A., Mancera R.L. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011. V. 13. P. 3839–3842. DOI: 10.1039/c0cp02326d.
16. Senent M.L., Dalbouha S., Cuisset A., Sadovskii D. // *J. Phys. Chem. A*. 2015. V. 119. P. 9644–9652. DOI: 10.1021/acs.jpca.5b06941.
17. Kirillov S.A., Gorobets M.I., Gafurov M.M., Ataev M.B., Rabadanov K.Sh. // *J. Phys. Chem. B*. 2013. V. 117. P. 9439–9448. DOI: 10.1021/jp403858c.
18. Chalaris M., Marinakis S., Dellis D. // *Fluid Phase Equilib.* 2008. V. 267. P. 47–60. DOI: 10.1016/j.fluid.2008.02.019.
19. Vishnyakov A., Lyubartsev A.P., Laaksonen A. // *J. Phys. Chem. A*. 2001. V. 105. P. 1702–1710. DOI: 10.1021/jp0007336.
20. Gogelein C., Wagner D., Cardinaux F., Nagele G., Egelhaaf S.U. // *J. Chem. Phys.* 2012. V. 136. P. 015102. DOI: 10.1063/1.3673442.
21. Chattoraj S., Chowdhury R., Ghosh S., Bhattacharyya K. // *J. Chem. Phys.* 2013. V. 138. P. 214507. DOI: 10.1063/1.4808217.
22. Daschkraborty S. // *J. Chem. Phys.* 2018. V. 148. P. 134501. DOI: 10.1063/1.5019239.
23. Kaur H., Koley S., Ghosh S. // *J. Phys. Chem. B*. 2014. V. 118. P. 7577–7585. DOI: 10.1021/jp502003x.
24. Flamig M., Gabrielyan L., Minikejew R., Markarian S., Rossler E.A. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020. V. 22. P. 9014–9028. DOI: 10.1039/D0CP00501K.
25. Egorov G.I., Kruglyakova A.A., Nikitin M.E. // *J. Chem. Eng. Data*. 2025. V. 70. P. 105–114. DOI: 10.1021/acs.jced.4c00330.
26. Johnson M.E., Malardier-Jugroot C., Head-Gordon T. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010. V. 12. P. 393–405 DOI: 10.1039/B915888J.
27. Becke A.D. // *J. Chem. Phys.* 2005. V. 122. N 6. P. 064101. DOI: 10.1063/1.1844493.
28. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 132. P. 154104. DOI: 10.1063/1.3382344.
29. McLean A.D., Chandler G.S. // *J. Chem. Phys.* 1980. V. 72. P. 5639–5648. DOI: 10.1063/1.438980.
30. Raghavachari K., Binkley J.S., Seeger R., Pople J.A. // *J. Chem. Phys.* 1980. V. 72. P. 650–654. DOI: 10.1063/1.438955.
31. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A.V., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M.J., Heyd J.J., Brothers E.N., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T.A., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A.P., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J. Gaussian 16. Revision C.01 (Gaussian, Inc. Wallingford CT. 2019).
32. Lipparini F., Scalmani G., Mennucci B., Cancès E., Caricato M., Frisch M.J. // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 133. P. 014106–11. DOI: 10.1063/1.3454683.
33. Foresman J.B., Frisch A.E. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. Wallingford, CT: Gaussian, Inc. 2015.
34. Grabowski S.J. *Hydrogen Bonding – New Insights*. Dordrecht, Netherlands: Springer. 2006. P. 524. DOI: 10.1007/978-1-4020-4853-1.
35. Weinhold F., Landis C.R. *Valency and Bonding - A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*. Cambridge University Press. 2005.
36. Bader R.F.W. // *Monatsh. fur Chem.* 2005. V. 136. N 6. P. 819–854. DOI: 10.1007/s00706-005-0307-x.
37. Espinosa E., Molins E., Lecomte C. // *J. Chem. Phys. Lett.* 1998. V. 285. P. 170–173. DOI: 10.1016/S0009-2614(98)00036-0.

Поступила в редакцию 05.12.2024

Принята к опубликованию 13.05.2025

Received 05.12.2024

Accepted 13.05.2025