

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

УДК 530.145:541.27 + 539.21.072:546.56

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КЛАСТЕРОВ СЕРЕБРА
С 7-АМИНОХОЛЕСТЕРИНОМ. НЕЭМПИРИЧЕСКОЕ
ИССЛЕДОВАНИЕ**

**Яна Андреевна Громова¹, Андрей Владимирович Соловьев¹,
Александр Юрьевич Ермилов¹, Татьяна Игоревна Шабатина^{1,2}**

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет

² Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана

Автор, ответственный за переписку: Татьяна Игоревна Шабатина,
tatyana-shabatina@yandex.ru

Аннотация. Методом функционала плотности в параметризации B3LYP5 рассчитаны структуры малых кластеров серебра (Ag_n , $n = 1-3$, $n = 13$) и их комплексы с 7-аминохолестерином (NCh). Лиганд 7-аминохолестерин имеет два активных центра координации: неподеленные электронные пары на N- и O-атомах. Оценены тенденции в геометрическом строении и энергии взаимодействия комплексов серебра с 7-аминохолестерином в зависимости от размера металлического кластера. Выявлено, что во всех случаях координация металлического кластера к атому азота более предпочтительна. Наиболее устойчивым комплексом является Ag_3-NCh ($Ag_3-(N)-NCh$), для которого энергия диссоциации достигает 15,6 ккал/моль.

Ключевые слова: кластеры серебра, гибридные системы, 7-аминохолестерин, метод функционала плотности

DOI: 10.55959/MSU0579-9384-2-2025-66-2-107-113

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-73-00033).

Для цитирования: Громова Я.А., Соловьев А.В., Ермилов А.Ю., Шабатина Т.И. Взаимодействие кластеров серебра с 7-аминохолестерином. Неэмпирическое исследование // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2025. Т. 66. № 2. С. 107–113.

ORIGINAL ARTICLE

**INTERACTION OF SILVER CLUSTERS WITH 7-AMINOCHOLESTEROL:
NON-EMPIRICAL STUDY**

**Yana A. Gromova¹, Andrey V. SolovyeV¹, Alexander Yu. Ermilov¹,
Tatyana I. Shabatina^{1,2}**

¹ Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry

² Bauman Moscow State Technical University

Corresponding Author: Tatyana Igorevna Shabatina, tatyana-shabatina@yandex.ru

Abstract. The structures of small silver clusters (Ag_n , $n = 1-3$, $n = 13$) and their complexes with 7-aminocholesterol (NCh) were calculated using density functional theory with B3LYP5 parameterization. The 7-aminocholesterol ligand has two active coordination centers: lone pairs on the N- and O-atoms. Trends in the geometric structure and interaction energy of the “silver-7 – aminocholesterol” complexes were

evaluated depending on the size of the metal cluster. It was found that coordination of the metal cluster to the nitrogen atom is preferable in all cases. The most stable complex is Ag_3-NCh ($Ag_3-(N)-NCh$), for which the dissociation energy reaches 15.6 kcal/mol.

Keywords: silver clusters, hybrid systems, 7-aminocholesterol, density functional theory

Financial Support. This work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 24-73-00033).

For citation: Gromova Ya.A., Solovyev A.V., Ermilov A.Yu., Shabatina T.I. Interaction of Silver Clusters with 7-Aminocholesterol: Non-empirical Study // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Chemistry. 2025. T. 66. № 2. S. 107–113.

Гибридные системы с холестериновыми лигандами вызывают большой интерес исследователей благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам и широкому спектру практических приложений. Наночастицы серебра малого размера (2–3 нм) взаимодействуют с холестериновыми молекулами с образованием линейных агрегатов длиной в несколько микрон. Интерес к таким системам стимулирует необходимость теоретических разработок с привлечением современных квантово-химических подходов [1–3].

Более ранние исследования по этой тематике были посвящены изучению особенностей геометрии кластеров серебра, имеющих разные размеры Ag_n ($n = 2, n = 3, n = 13$), а также оценке стабильности комплексов кластеров серебра с такими лигандами, как холестерин (Ch) и его S-содержащий аналог тиохолестерин (TCh) [4]. Была проведена оценка стабильности моно- и билигандных комплексов кластеров серебра с холестерином и тиохолестерином [5].

Настоящее исследование посвящено неэмпирическим расчетам систем малых кластеров

серебра Ag_n ($n = 2, n = 3, n = 13$) и их комплексам с лигандом 7-аминохолестерином. 7-аминохолестерин является сильнейшим ингибитором роста дрожжевых клеток. С нашей точки зрения, стабилизация серебряных наночастиц этим лигандом приведет к усилению антибактериальных свойств гибридной системы и позволит рассматривать ее применение в биомедицинских приложениях.

Более ранние исследования [2] гибридных систем «серебро – холестерин» и «серебро – тиохолестерин» были посвящены изучению их физико-химических и адсорбционных свойств с перспективой использования этих материалов в качестве носителей лекарственных веществ. Введение такого лиганда, как 7-аминохолестерин, по нашему мнению, позволит расширить спектр лекарств для доставки. Мы полагаем, что химическая стабилизация наночастиц серебра 7-аминохолестерином происходит путем связывания поверхностных атомов серебра с NH_2 -группой лиганда. Однако эти представления должны быть подтверждены, в связи с чем актуальность настоящей работы не вызывает сомнений.

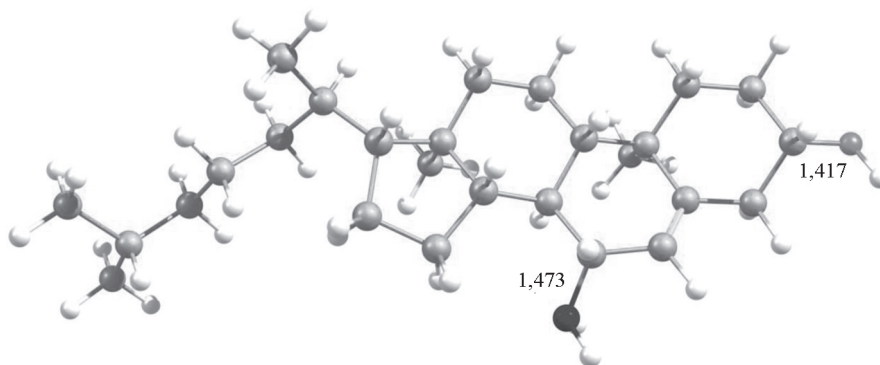


Рис. 1. Структура молекулы 7-аминохолестерина

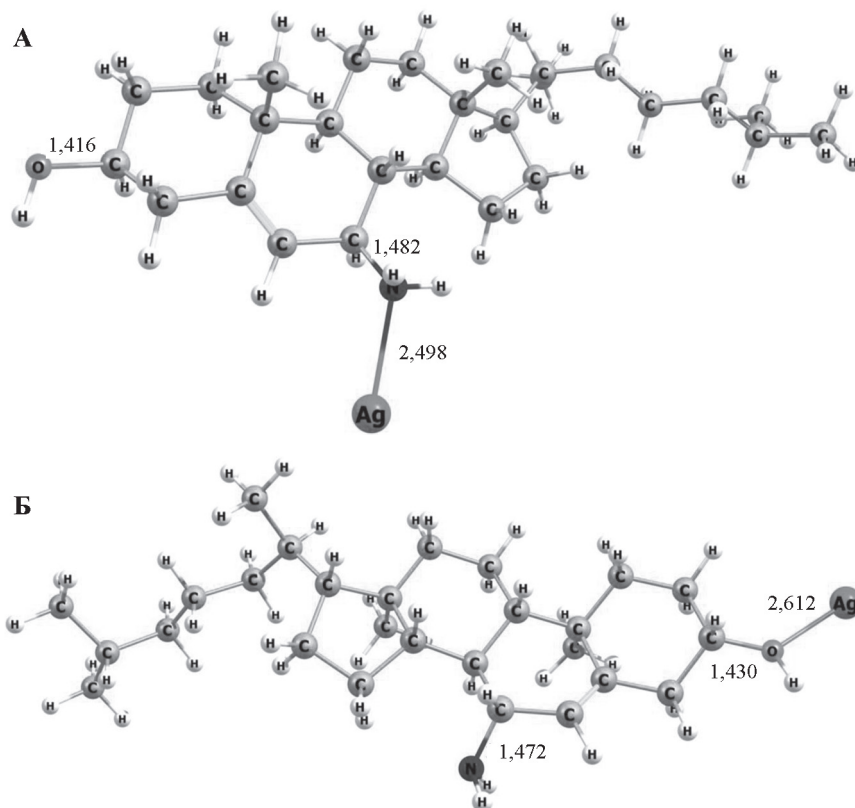


Рис. 2. Строение комплекса Ag-NCh: А – Ag-(N)-NCh, Б – Ag-(O)-NCh

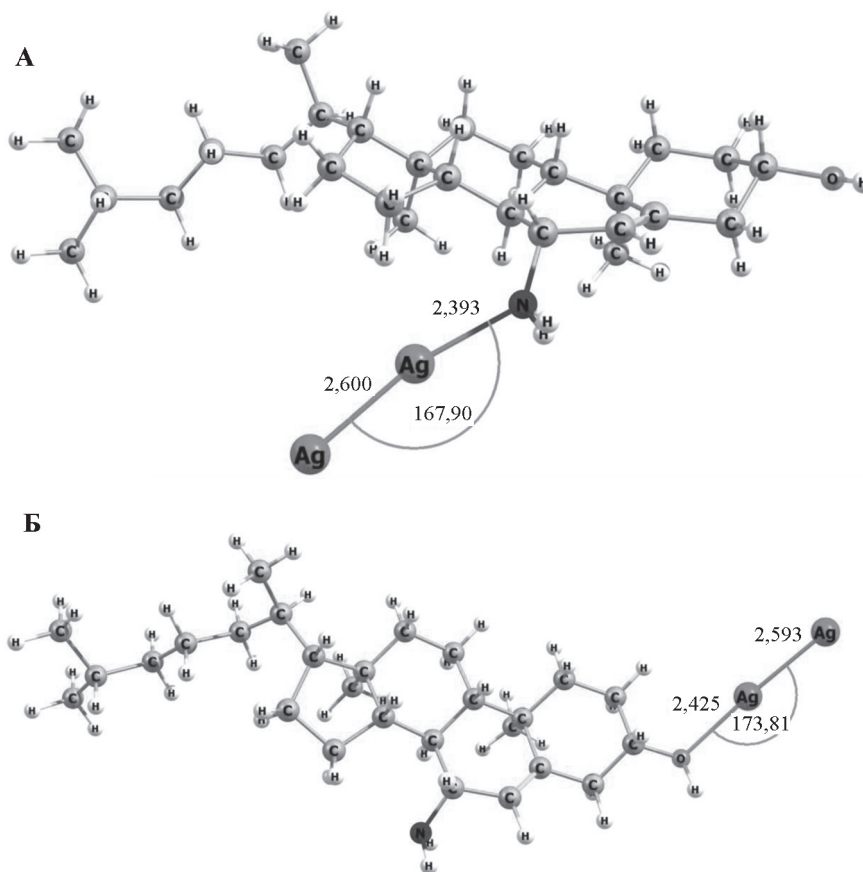


Рис. 3. Строение комплекса Ag₂-NCh: А – Ag₂-(N)-NCh, Б – Ag₂-(O)-NCh

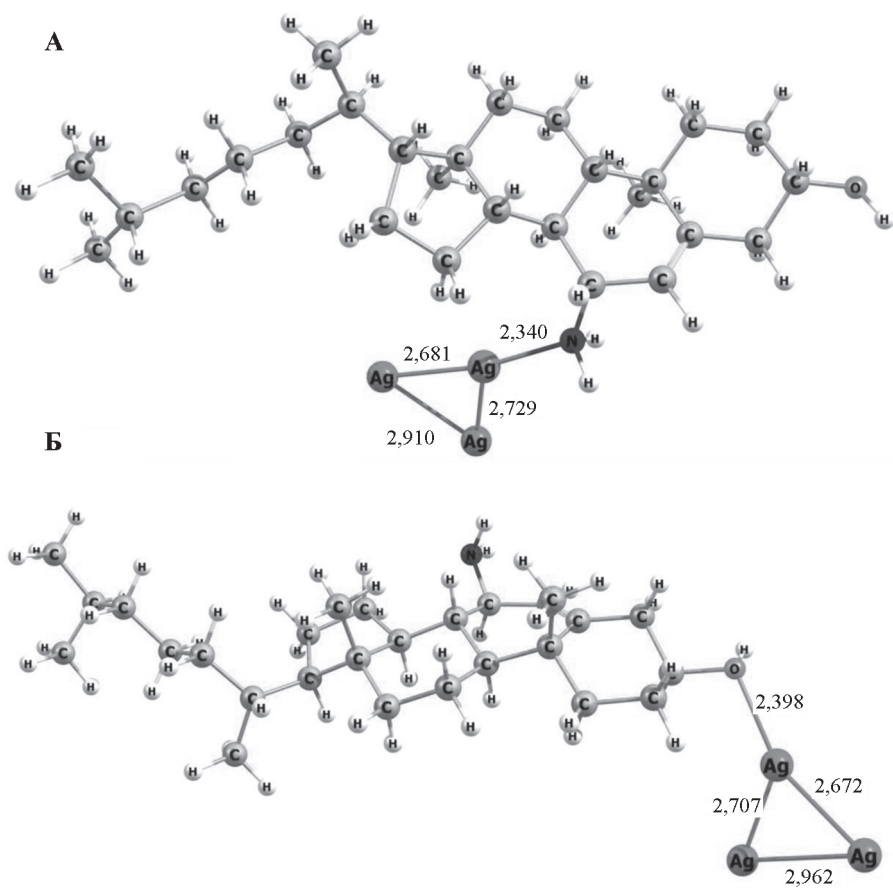


Рис. 4. Строение комплекса $\text{Ag}_3\text{-NCh}$: А – $\text{Ag}_3\text{-(N)-NCh}$, Б – $\text{Ag}_3\text{-(O)-NCh}$

Экспериментальная часть.

Методика расчета

Для расчета геометрического строения комплексов был выбран метод функционала плотности в параметризации B3LYP5, хорошо зарекомендовавший себя при моделировании систем «серебро – холестерин» [4]. На всех атомах (Ag, C, O, H) выбран атомный базис def2-svp [6]. Для описания атомов серебра использовано приближение штуттгартского псевдопотенциала штуттгартской группы в варианте ECP28MDF [6]. Все расчеты выполнены с помощью программы GAMESS-US [7].

Результаты и их обсуждение

Особенности геометрии кластеров серебра разных размеров Ag_n ($n = 2, n = 3, n = 13$) подробно представлены в наших предыдущих исследованиях [4, 5]. В настоящей работе будут представлены результаты, посвященные исследованию комплексов кластеров серебра с 7-аминохолестерином.

7-аминохолестерин. Равновесная структура молекулы лиганда NCh приведена на рис. 1.

В молекуле 7-аминохолестерина имеются два активных центра для координации металлических кластеров: атом O (из –OH-группы) и атом N (из –NH₂-группы).

Строение комплексов кластеров серебра с аминокхолестерином

Комплексы Ag-NCh . Комплекс атома серебра с молекулой 7-аминохолестерина может быть образован координацией металла как к атому азота (Ag-N-NCh), так и к атому кислорода (Ag-O-NCh). Структуры этих комплексов приведены на рис. 2. Комплекс Ag-(N)-NCh расположен на 3,7 ккал/моль ниже по энергии, чем комплекс Ag-(O)-NCh , следовательно более предпочтительной является координация металла по N-атому, что хорошо коррелирует с теоретическими предположениями о большем сродстве серебра к азоту. Расстояние Ag-N составляет 2,498 Å, энергия диссоциации комплекса достигает 7,4 ккал/моль. В изомере Ag-(O)-NCh расстояние Ag-O равно 2,612 Å, а энергия диссоциации составляет 3,7 ккал/моль.

Комплексы $\text{Ag}_2\text{-NCh}$. Как и в случае комплекса с одним атомом металла, димер серебра может

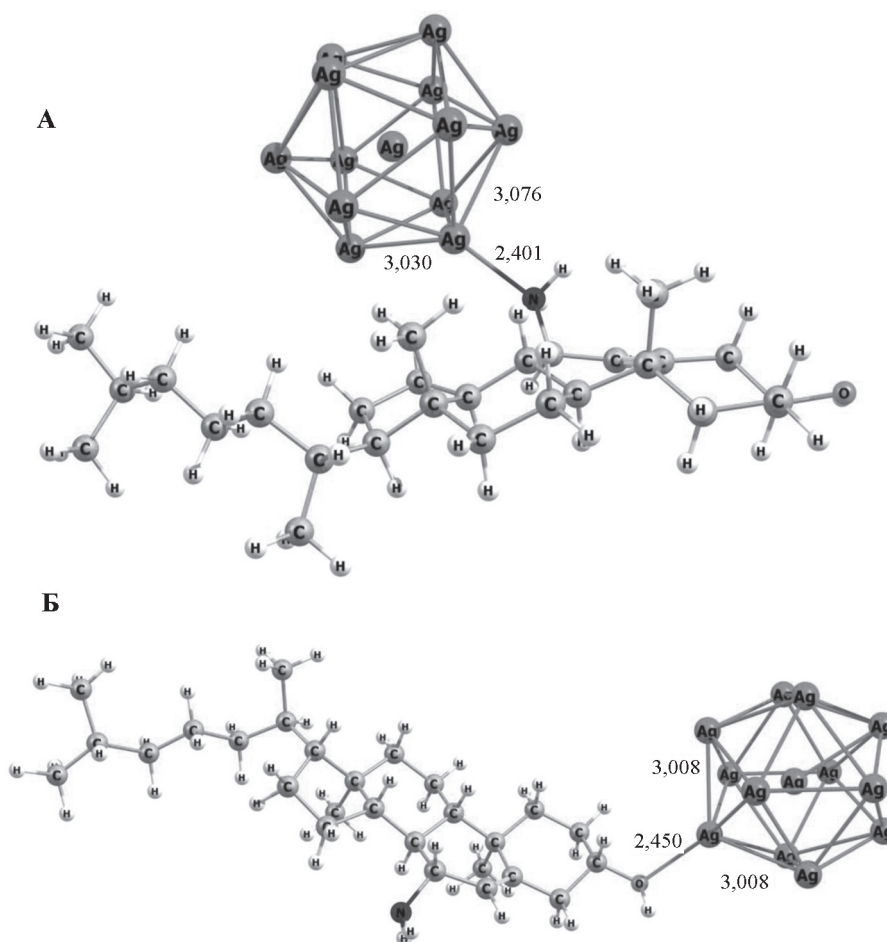


Рис. 5. Строение комплекса Ag_{13} -NCh: А – Ag_{13} -(N)-NCh, Б – Ag_{13} -(O)-NCh

координироваться либо по N-атому (Ag_2 -(N)-NCh), либо по O-атому. Как и в случае мономера, более выгодной является координация металла к неподеленной паре атома азота. Структура комплекса Ag_2 -(N)-NCh приведена на рис. 3, А.

Длина связи Ag-N составляет 2,393 Å, т.е. заметно короче, чем в комплексе с одним атомом серебра (2,498 Å). Напротив, длина связи Ag-Ag составляет 2,600 Å и в точности совпадает со значением в свободном димере. Энергия диссоциации комплекса достигает 13,2 ккал/моль. Комплекс Ag_2 -(O)-NCh имеет равновесную структуру, изображенную на рис. 3, Б. Его энергия диссоциации на 2,8 ккал/моль выше и составляет 10,4 ккал/моль. Длина связи Ag-O (2,425 Å) незначительно меньше, чем в комплексе с одним атомом серебра (2,612 Å), расстояние Ag-Ag (2,593 Å) практически совпадает со значением в димере.

Кроме того, была проведена попытка расчета структуры с возможным разрывом связи Ag-Ag. В этом случае один из атомов серебра координируется по N-атому, другой – по O-атому. Выяв-

лено, что как в синглетном, так и в триплетном состоянии эти структуры малоустойчивы. Их энергии лежат намного выше (>40 ккал/моль) в сравнении с описанными выше Ag_2 -(N)-NCh и Ag_2 -(O)-NCh и неустойчивы по отношению к диссоциации $Ag_2 + NCh$.

Комплексы Ag_3 -NCh. Комплекс Ag_3 -(N)-NCh оказался наиболее устойчивой системой с энергией диссоциации 15,6 ккал/моль. Структура этого комплекса приведена на рис. 4, А. Длина связи Ag-N составляет 2,340 Å, что короче, чем в комплексе с одним атомом серебра (2,498 Å) и в комплексе Ag_2 -(N)-NCh (2,393 Å). Энергия комплекса Ag_3 -(O)-NCh в случае, когда кластер металла координируется к атому кислорода, на 4,2 ккал/моль выше, чем энергия основного изомера Ag_3 -(N)-NCh. Структура комплекса Ag_3 -(O)-NCh приведена на рис. 4, Б, его энергия диссоциации составляет 11,3 ккал/моль. Расстояние Ag-O равно 2,398 Å, что заметно меньше, нежели в комплексах с одним и двумя атомами серебра.

Комплексы Ag_{13} -NCh. Расчет комплексов с кластером Ag_{13} проводили, основываясь на

Взаимодействие кластеров серебра с 7-аминохолестерином. Неэмпирическое исследование

Комплекс		Энергия диссоциации комплекса, ккал/моль	Длина связи Ag – гетероатом, Å
Ag _n –(N)–NCh	Ag	7,4	2,498
	Ag ₂	13,2	2,393
	Ag ₃	15,6	2,340
	Ag ₁₃	10,7	2,401
Ag _n –(O)–NCh	Ag	3,7	2,612
	Ag ₂	10,4	2,425
	Ag ₃	11,3	2,398
	Ag ₁₃	9,7	2,450

предположении, что мультиплетность систем составляет 6, как и в свободном металлическом фрагменте [4]. Структуры комплексов Ag₁₃–(N)–NCh и Ag₁₃–(O)–NCh приведены на рис. 5, А, Б. Как и для комплексов с малыми кластерами координация к атому азота предпочтительна. Энергия диссоциации наиболее устойчивого комплекса Ag₁₃–(N)–NCh достигает 10,7 ккал/моль, а энергия комплекса, координированного к кислородному атому, составляет 9,7 ккал/моль.

Икосаэдр Ag₁₃ мало искажен по сравнению с изолированным кластером серебра. Не исключено, что комплексы могут быть более стабильными, если рассматривать меньшие значения мультиплетности. Мы считаем, что в этом случае фрагмент Ag₁₃ будет сильно искажаться по отношению к правильному икосаэдру. Основные результаты исследования были обобщены и представлены в таблице.

Выводы

Результаты квантово-химических расчетов комплексов кластеров серебра с 7-аминохолестерином отражают тенденцию координации кластеров металла к неподеленной паре N-атома в аминохолестериновом лиганде. Во всех представленных случаях координация к O-атому менее предпочтительна.

Самым устойчивым комплексом является система Ag₃–NCh (Ag₃–(N)–NCh), для которой энергия диссоциации на лиганд и металлический кластер достигает 15,6 ккал/моль. Для комплекса Ag₁₃–NCh необходимо исследовать структуры с меньшей мультиплетностью, что является одной из задач для наших будущих исследований.

Результаты квантово-химических расчетов дают основание полагать, что химическая стабилизация наночастиц серебра 7-аминохолестерином может привести к образованию устойчивых комплексов с малым размером частиц. Исследование таких гибридных систем является перспективным в области биомедицинских приложений, например, для использования их в качестве систем доставки лекарственных препаратов [2].

Energy Generation, Transmission and Storage. IntechOpen. 2019. P. 135-156 (DOI: 10.5772/intechopen.83003).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gromova Ya.A., Sarvin B.A., Shabatina T.I. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. Vol. 93. N 2. P. 342 (DOI 10.1134/S0036024419020134).
- Shabatina T.I., Gromova Ya.A., Vernaya O.I., Soloviev A.V., Shabatin A.V., Morosov Yu.N., Astashova I.V., Melnikov M.Ya. // Pharmaceuticals. 2024. Vol. 17 (5). 587 (DOI: 10.3390/ph17050587).
- Shabatina T.I. Self-Assembled Nanostructures Formation in Hybrid Metal-Mesogenic Systems // Nanostructures in Energy Generation, Transmission and Storage. IntechOpen. 2019. P. 135-156 (DOI: 10.5772/intechopen.83003).
- Ermilov A.Yu., Lukyanova E.S., Gromova Ya.A., Shabatina T.I. Interaction of Silver Clusters with Cholesterol Ligands // Moscow. Univers. Chem. Bull. 2018. Vol. 73. N 5. P. 251 (DOI: 10.3103/S0027131418050048).
- Ermilov A.Yu., Shabatina T.I., Gromova Ya.A. Biligand complexes of cholesterol and thiocholesterol with sil-

- ver nanoparticles: Experimental data and dft-modeling // Moscow University Chemistry Bulletin. 2022. Vol. 77. N 1. P. 65 (DOI: 10.3103/S0027131422070069).
6. EMSL Basis Set Library (<https://bse.pnl.gov/bse/portal>).
7. GAMESS-US (<https://www.msg.chem.iastate.edu/gamess/index.html>).

Информация об авторах

Яна Андреевна Громова – науч. сотр. кафедры химической кинетики химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (chemyaninka@mail.ru);

Андрей Владимирович Соловьев – аспирант кафедры химической кинетики химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (andr_solovyov@mail.ru);

Александр Юрьевич Ермилов – ст. науч. сотр. кафедры физической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (sanchik-u@yandex.ru);

Татьяна Игоревна Шабатина – зав. лабораторией химии низких температур кафедры химической кинетики, вед. науч. сотр. кафедры химической кинетики химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, профессор кафедры химии факультета фундаментальных наук МГТУ им. Н.Э. Баумана, докт. хим. наук (tatyanashabatina@yandex.ru).

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Соблюдение этических стандартов

В данной работе отсутствуют исследования человека и животных.

Статья поступила в редакцию 17.06.2024;
одобрена после рецензирования 12.09.2024;
принята к публикации 20.10.2024.