

## **Аннотация:**

Механизм прямого УФ-фотолиза трициклического антидепрессанта карбамазепина (CBZ) при нейтральном pH был выявлен путем сочетания методов наносекундного лазерного импульсного фотолиза, стационарного фотолиза и ВЭЖХ-МС высокого разрешения, а также квантово-химических расчетов DFT. Впервые были идентифицированы короткоживущие интермедиаты реакции и конечные продукты. Квантовый выход фотодеградации CBZ (282 нм) составил около 0,1% и 0,18% в растворах на воздухе и насыщенных аргоном растворах. Первичная стадия — фотоионизация с образованием катион-радикала CBZ с последующей быстрой нуклеофильной атакой молекулой растворителя. Первичными фотопродуктами являются 10-оксо-9-гидрокарбамазепин, 9-формилакридин-10(9H)-карбоксамид (в результате перегруппировки центрального кольца) и различные изомеры гидроксированного CBZ. Длительное облучение приводит к накоплению производных акридина, что должно приводить к увеличению токсичности фотолизированных растворов карбамазеина. Полученные результаты могут быть важны для понимания судьбы трициклических антидепрессантов в процессах УФ-обеззараживания и в природных водах под действием солнечного света.

**Тема:** Изучение механизмов фотодеградации ряда приоритетных загрязнителей окружающей среды в гомогенных и гетерогенных системах.

## **Состав коллектива:**

Глебов Евгений Михайлович, д.ф.-м.н., заведующий лабораторией, Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирский государственный университет, исполнитель

Новиков Михаил Владимирович, лаборант, Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирский государственный университет, исполнитель

Гривин Вячеслав Павлович, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник, Институт химической кинетики и горения СО РАН, исполнитель

Федунов Роман Геннадиевич, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник, Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирский государственный университет, исполнитель

Поздняков Иван Павлович, к.х.н., старший научный сотрудник, Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирский государственный университет, руководитель

Снытникова Ольга Александровна, к.х.н., Международный томографический центр СО РАН, исполнитель

Яншолё Вадим Владимирович, к.ф.-м.н., Новосибирский государственный университет, исполнитель

## **Финансовая поддержка:**

РНФ-Китай 21-43-00004 «Механизм и применение процессов усиленной синергетической адсорбции-окисления приоритетных микрозагрязнителей в водных системах с помощью солнечного света на основе природных фотоактивных соединений железа»

## **Научное содержание работы:**

### **1. Постановка задачи**

Помимо экспериментальных исследований по импульсному и стационарному фотолизу образцов водных растворов CBZ, требовалось с помощью методов квантовой химии подтвердить природу промежуточных частиц, образующихся при фотолизе карбамазепина.

Для этого были необходимы расчетные данные о геометрии и спектре поглощения исходного соединения и предполагаемых интермедиатов. В свою очередь, из ограниченности возможных экспериментальных методов определения продуктов прямого фотоллиза CBZ, также необходимы теоретические работы по характеристикам предполагаемых продуктов реакции.

## 2. Современное состояние проблемы

На данный момент существует множество научных исследований влияния CBZ на окружающую среду, а также методов безопасной очистки, в том числе основанных на фотохимических процессах. Проведено значительное количество исследований по фотоллизу CBZ с использованием различных фотоактивных добавок [1], таких как соединения хлора [2], персульфаты [3], перекись водорода [4], формы  $Fe^{2+}$  [5], оксидные катализаторы [6] и их различные комбинации [7]. Прямой фотоллиз карбамазепина изучался также в работах [4][8][9][10], где были определены основные продукты фотодеградации, оценены квантовые выходы при полихроматическом облучении, установлена их зависимость от pH и от концентрации растворенного кислорода [8]. Предполагается, что при фотовозбуждении преимущественно образуются 10-гидрокарбамазепин и 10-оксо-9-гидрокарбамазепин [8][9][10]. Другим важным побочным продуктом рециклизации является акридин, который более токсичен, чем исходный CBZ [11]. Предполагается также, что предшественником этих основных фотопродуктов является катион-радикал CBZ, образующийся в результате фотоионизации [9]. Однако механизм прямого фотоллиза карбамазепина остается дискуссионным и не подтвержден регистрациями короткоживущих интермедиатов [9][10]. Также имеется большой разброс данных по квантовым выходам фотодеградации и составу фотопродуктов [4][8][9], поскольку они сильно зависят от условий фотохимического эксперимента [8][9].

1. Deng J., Shao Y., Gao N., Xia S., Tan C., Zhou S., Hu X. Degradation of the antiepileptic drug carbamazepine upon different UV-based advanced oxidation processes in water // *Chem. Eng. J. Elsevier B.V.*, 2013. Vol. 222. P. 150–158.
2. Zhou S., Xia Y., Li T., Yao T., Shi Z., Zhu S., Gao N. Degradation of carbamazepine by UV/chlorine advanced oxidation process and formation of disinfection by-products // *Environ. Sci. Pollut. Res. Environmental Science and Pollution Research*, 2016. Vol. 23, № 16. P. 16448–16455.
3. Rodríguez-Chueca J., García-Cañibano C., Sarro M., Encinas Á., Medana C., Fabbri D., Calza P., Marugán J. Evaluation of transformation products from chemical oxidation of micropollutants in wastewater by photoassisted generation of sulfate radicals // *Chemosphere*. 2019. Vol. 226. P. 509–519.
4. Alharbi S.K., Kang J., Nghiem L.D., van de Merwe J.P., Leusch F.D.L., Price W.E. Photolysis and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> of diclofenac, sulfamethoxazole, carbamazepine, and trimethoprim: Identification of their major degradation products by ESI–LC–MS and assessment of the toxicity of reaction mixtures // *Process Saf. Environ. Prot.* 2017. Vol. 112. P. 222–234.
5. Ahmed M.M., Chiron S. Solar photo-Fenton like using persulphate for carbamazepine removal from domestic wastewater // *Water Res. Elsevier Ltd*, 2014. Vol. 48, № 1. P. 229–236.
6. Georgaki I., Vasilaki E., Katsarakis N. A study on the degradation of carbamazepine and Ibuprofen by TiO<sub>2</sub> & ZnO photo catalysis upon UV/Visible-light irradiation. *American Journal of Analytical Chemistry*. // *Am. J. Anal. Chem.* 2014. Vol. 5, № June. P. PP. 518-534.
7. Jin Y., Wang X., Sun S.P., Dong W., Wu Z., Bian G., Wu W.D., Chen X.D. Hydroxyl and sulfate radicals formation in UVA/FeIII-NTA/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> system: Mechanism and effectiveness in carbamazepine degradation at initial neutral pH // *Chem. Eng. J. Elsevier*, 2019. Vol. 368, № December 2018. P. 541–552.

- Calisto V., Domingues M.R.M., Erny G.L., Esteves V.I. Direct photodegradation of carbamazepine followed by micellar electrokinetic chromatography and mass spectrometry // *Water Res.* 2011. Vol. 45, № 3. P. 1095–1104.
- Chiron S., Minero C., Vione D. Photodegradation processes of the antiepileptic drug carbamazepine, relevant to estuarine waters // *Environ. Sci. Technol.* 2006. Vol. 40, № 19. P. 5977–5983.
- Yazdanbakhsh A., Nemati R., Massoudinejad M., Jafari M., Dashtdar M. Solar photodegradation of carbamazepine from aqueous solutions using a compound parabolic concentrator equipped with a sun tracking system // *Open Chem.* 2019. Vol. 17, № 1. P. 477–484.
- Donner E., Kosjek T., Qualmann S., Kusk K.O., Heath E., Revitt D.M., Ledin A., Andersen H.R. Ecotoxicity of carbamazepine and its UV photolysis transformation products // *Sci. Total Environ.* Elsevier B.V., 2013. Vol. 443. P. 870–876.

### 3. Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы

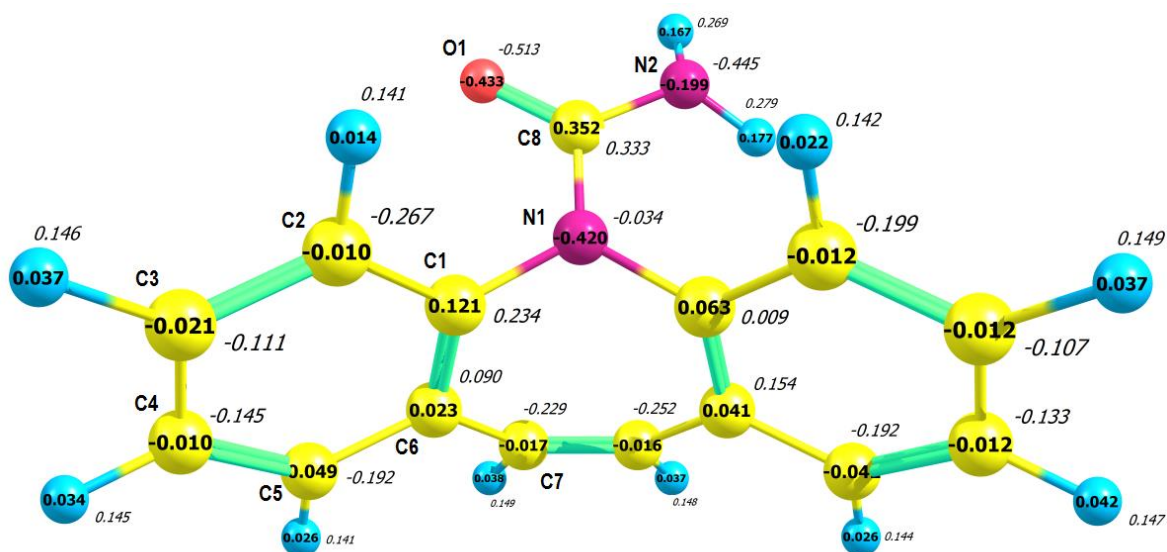
Для подтверждения выводов по экспериментальным данным использовались квантово-химические расчеты с использованием пакета программ ORCA 4.2.1[12]. Для визуализации расчетов использовалось программное обеспечение ChemCraft. Были произведены расчеты геометрии CBZ в водном растворе для дальнейшего выбора используемых функционалов и базисов, доступных в пакете программ ORCA. В последующих вычислениях продолжалось наследование используемых функционалов и базисов. Таким образом, были рассчитаны геометрические и электронные структуры реагентов, промежуточных продуктов и продуктов с использованием функционалов V3LYP [13] [14] и B2PLYP [15] вместе с def2-TZVP [16] и def2-TZVP/C [17] соответственно. Также использовались поправки на дисперсию D3BJ [18] с версией демпфирования Бекке-Джонсона. LR-CPCM [19] использовался для неявного учета растворителя в расчетах. Наиболее важные для исследования геометрии структур были описаны.

### 4. Полученные результаты

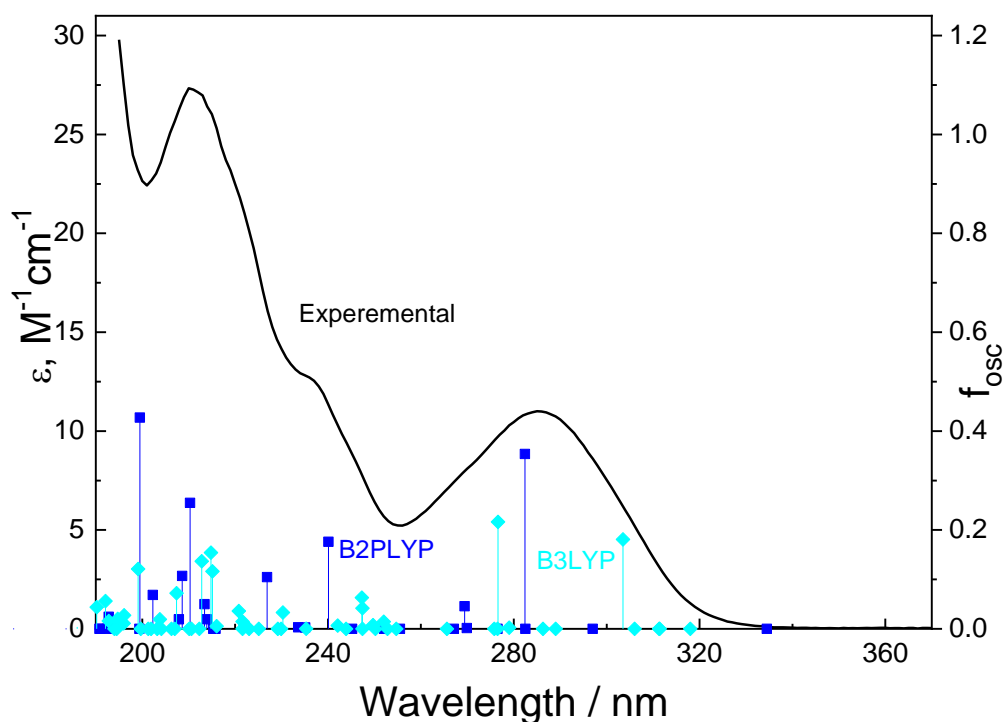
На рис. 1 показана молекула CBZ, включая заряды Малликена, рассчитанные с использованием DFT с базисными наборами def2-TZVP/C и def2-TZVP. Расчеты B2PLYP указаны над атомами, а расчеты V3LYP — курсивом рядом с атомами. Далее по тексту все результаты V3LYP выделены курсивом. Нумерация атомов карбамазепина приведена только для левого бензольного кольца, тогда как в правом кольце те же атомы имеют такой же номер со штрихом.

Рассчитанная геометрическая структура CBZ (рис. 1) имеет деформацию дибензоазепинового ядра, так что плоскости бензольных колец пересекаются под углом  $127(128)^\circ$ . Амидная группа лежит в плоскости, пересекающей по оси C1-C1' под углом  $120(117)^\circ$ . Плоскость образована атомами углерода C1, C6, C1', C6'. Связи и углы между атомами углерода бензольного кольца явно ароматические. Длины связей составляют около  $1,40(1,39)$  Å, а валентные углы около  $120(120)^\circ$ . Связь C7-C7' ближе к двойной связи и равна  $1,36(1,34)$  Å. Остальные геометрические характеристики CBZ представляют для данного исследования меньший интерес.

Важно сравнить электронные характеристики, рассчитанные обоими методами. На рис. 1 показано, что заряды Малликена, рассчитанные с использованием B3LYP, более выражены, чем заряды B2PLYP. В случае B3LYP связи между атомами более поляризованы. Сильная поляризация связи в B2PLYP характерна только для амидной группы. На рис. 2 представлен расчетный оптический спектр CBZ.



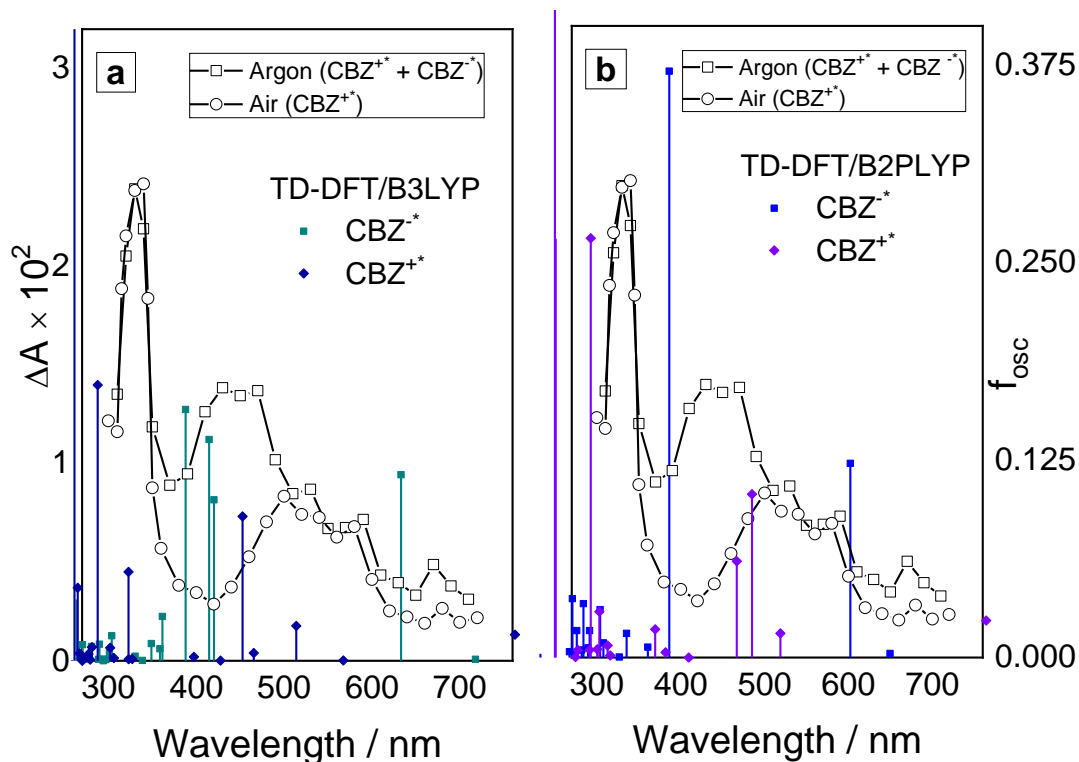
**Рисунок 1.** Геометрическая и электронная структура CBZ. Методы: *def2-TZVP/C/B2PLYP/CPCM(water)* и *def2-TZVP/B3LYP/CPCM(water)*



**Рисунок 2.** Расчетный и экспериментальный спектры поглощения CBZ

Чтобы подтвердить экспериментальную идентификацию короткоживущих радикалов, экспериментальные спектры, полученные методом импульсного фотолиза, сравнивали с расчетами TD-DFT энергий электронных переходов для частиц  $CBZ^{+*}$  и  $CBZ^{\bullet}$  (рис. 3). Однако,

расчетные линии спектров поглощения короткоживущих радикалов должны быть смещены на 25–30 нм в длинноволновую область для наилучшего соответствия экспериментальным данным. Расчеты B2PLYP лучше согласуются с экспериментальными данными, наблюдаемыми для катион-радикала в области 450-550 нм, тогда как расчеты B3LYP лучше воспроизводят спектр анион-радикала в области 420 нм (рис. 3).



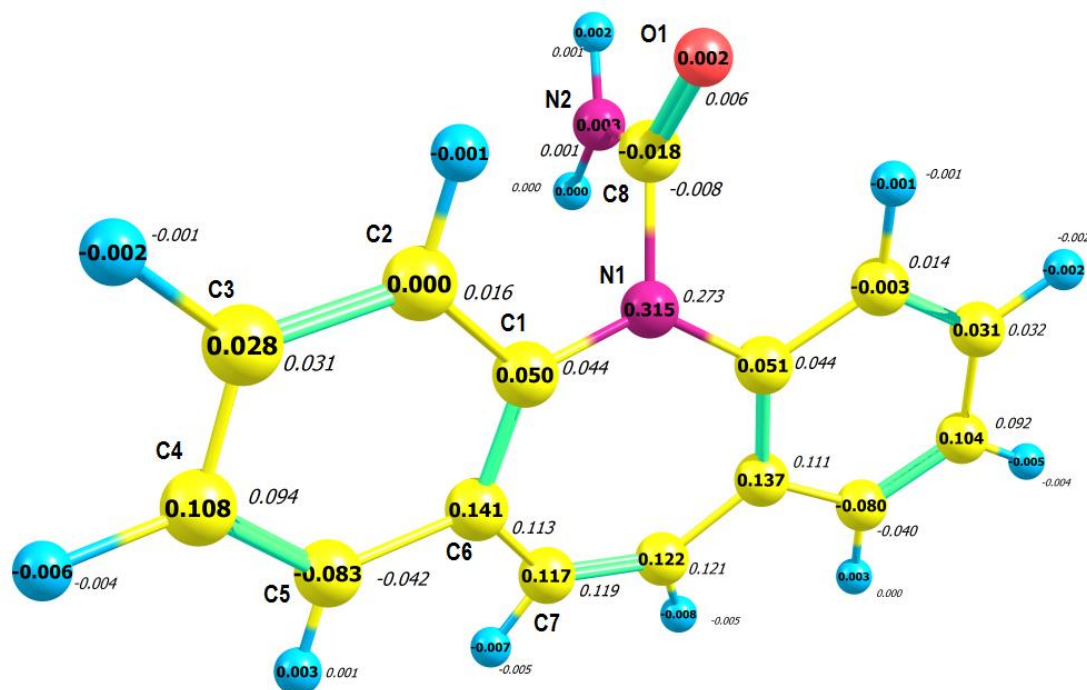
**Рисунок 3.** Спектры поглощения  $CBZ^{\bullet+}$  и  $CBZ^{\bullet-}$ , рассчитанные с использованием TD-DFT разными методами: а) def2-TZVP/B3LYP/CPCM(вода), б) def2-TZVP/C/B2PLYP/CPCM(вода) в сравнении с экспериментальными спектрами в обескислороженном растворе (сумма радикалов  $CBZ^{\bullet+}$  и  $CBZ^{\bullet-}$ ) и в растворе, насыщенном кислородом (только  $CBZ^{\bullet+}$ ).

Молекула CBZ после фотовозбуждения теряет электрон и становится катион-радикалом  $CBZ^{\bullet+}$ . Спиновая плотность атомов интересна с точки зрения дальнейшей реакции с растворителем. На рис. 4 показаны геометрическая структура и спиновая плотность катион-радикала, рассчитанные с помощью DFT как в функционале B2PLYP (значения указаны на атомах), так и в функционале B3LYP (значения выделены курсивом рядом с атомами). Спиновые плотности, рассчитанные обоими методами, практически одинаковы. Наибольшая спиновая плотность сосредоточена у атомов N1, C4, C6 и C7. Следует ожидать, что взаимодействие катион-радикала с водой будет происходить путем присоединения к этим атомам.

Геометрическая и электронная структура  $CBZ^{\bullet+}$  изменена по сравнению со структурой нейтральной молекулы CBZ. Оба бензольных кольца лежат в одной плоскости с азепиновым кольцом. Амидная группа повернута на  $90^\circ$  вдоль оси N1-C8. Ароматические связи становятся лучше различимы, например, связи C2-C3 и C4-C5 составляют  $1,38(1,37)$  Å, а связи C1-C2, C3-C4 и C5-C6 близки к  $1,42(1,41)$  Å. Связи C1-C6 и C6-C7 равны  $1,435(1,425)$  Å. Связь C7-C7' не имеет изменений и близка к  $1,36(1,35)$  Å.

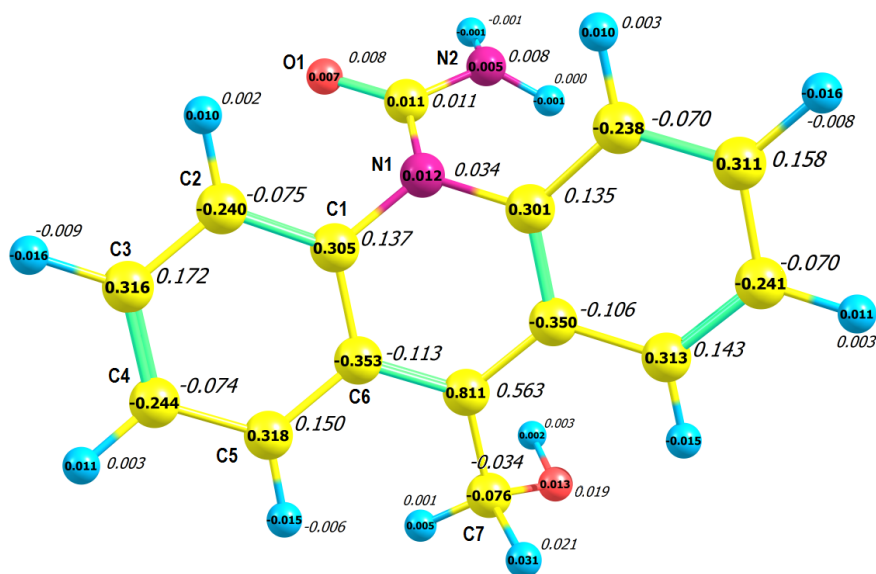
Дополнительный положительный заряд преимущественно распределен по атомам амидной группы. Положительные заряды атомов C1, C1' и атомов водорода амидного фрагмента

увеличиваются, а отрицательные заряды атомов N1, N2 и O1 уменьшаются. B2PLYP демонстрирует положительные заряды на целевых атомах C3, C4 и C7, в то время как положительные заряды, рассчитанные с помощью B3LYP, распределяются по атомам водорода бензольных колец, поляризуя связи СН.



**Рисунок 4.** Геометрическая и электронная структура  $CBZ^{+\bullet}$ . Методы: *def2-TZVP/C/B2PLYP/CPCM(water)* и *def2-TZVP/B3LYP/CPCM(water)*

Катион-радикал  $CBZ^{+\bullet}$  представляет собой короткоживущее промежуточное соединение, которое может реагировать с водой с образованием ряда радикальных промежуточных продуктов  $CBZ^{\bullet}$  с группой OH, присоединенной к положительно заряженным атомам углерода C3-C7 (табл. 1). Квантово-химические расчеты показывают, что эта реакция протекает со значительным выигрышем в энергии. Однако перегруппировка радикала  $CBZ^{\bullet}$  (7) (гидроксидная группа на углероде C7  $CBZ^{+\bullet}$ ) в новый промежуточный радикал (ACR $^{\bullet}$ ), включающий акридиновое ядро (рис. 5), приводит к еще большему выигрышу энергии. Реакция  $CBZ^{+\bullet}$  с растворителем приводит к значительным изменениям спиновой плотности атомов углерода (табл. 1). Радикал ACR $^{\bullet}$  имеет наибольшую спиновую плотность на атоме C7'. Заряды всех неводородных атомов ACR $^{\bullet}$  близки к зарядам  $CBZ$ , за исключением  $q_{C7} = 0,36(0,04)$  и  $q_{C7'} = -0,16(-0,13)$ . Геометрическая структура акридинового фрагмента имеет деформацию, аналогичную такой же деформации в дибензоазепиновом фрагменте (рис. 1, 5). Изменения в строении амидной группы незначительны, торсионный угол C6-C1-C1'-C8, определяющий пересечение двух рассматриваемых плоскостей в  $CBZ$ , составляет  $141(140)^{\circ}$ .



**Рисунок 5.** Геометрическая и электронная структура ACR•. Методы: def2-TZVP/C/B2PLYP/CPCM(water) и def2-TZVP/B3LYP/CPCM(water)

Анион-радикал CBZ•<sup>-</sup> может образовываться после фотовозбуждения за счет захвата акватированного электрона исходной молекулой. Рассчитанная геометрическая структура CBZ•<sup>-</sup> такая же, как и у CBZ (рис. 1), и здесь не показана. Избыточный отрицательный заряд преимущественно распределяется между атомами амидной группы. Положительные спиновые плотности локализованы на атомах C1, C3, C5, C7 (1,07 суммарно), а отрицательные спиновые плотности локализованы на атомах C2, C4, C6 (0,52 суммарно). Однако для целей настоящей работы интерес представляют только рассчитанные энергии электронных переходов.

Основные геометрические и электронные особенности рассматриваемых реагентов и промежуточных радикалов приведены в таблицах 1 и 2. Катион-радикал с присоединенной гидроксидной группой в соответствующем положении CBZ обозначается CBZ•(i), где «i» — номер атома углерода на рис. 1. Появление OH-группы у атома i-углерода CBZ приводит к растяжению длины связи, связанной с этим атомом. Положительный заряд этого углерода значительно увеличивается из-за перераспределения электронной плотности в пользу кислорода гидроксильной группы (таблица 1). В случае B3LYP также отрицательный заряд на атоме углерода CBZ•<sup>+</sup> становится сильно положительным после присоединения OH<sup>-</sup> (табл. 2). Спиновая плотность, рассчитанная обоими методами, чередуется в цепочке атомов углерода, отрицательное значение сменяется положительным и т. д. Наиболее энергетически выгодный — радикал с гидроксидом, присоединенным к атому C7 CBZ•<sup>+</sup> с последующим превращением в более энергетически выгодную форму ACR•. Наименее вероятно образование радикалов CBZ•(4) и CBZ•(6) (табл. 1, 2). Рассчитанные обоими методами заряды углерода не позволяют сделать точный вывод о пути прохождения реакции. Можно предположить, что за счет флуктуаций может образоваться резонансная структура и сконцентрироваться на одном из атомов углерода значительный положительный заряд, что способствует присоединению молекулы растворителя к катион-радикалу. Значительное увеличение спиновой плотности на атоме углерода C7 радикалов CBZ•(7) и ACR• способствует присоединению к ним молекулы кислорода и дальнейшему протеканию реакции с отрывом HOO• и образованием конечных продуктов.

N	Структура	Q	M	R <sub>C3-C4</sub> R <sub>C7-C7'</sub>	q <sub>C3</sub> , q <sub>C4</sub>	q <sub>C7</sub> , q <sub>C7'</sub>	S <sub>C3</sub> , S <sub>C4</sub>	S <sub>C7</sub> , S <sub>C7'</sub>	λ <sub>abs</sub>	f <sub>osc</sub>	E <sub>0</sub> , eV	G <sub>0</sub> , eV
1	CBZ	0	1	1.402 1.357	-0.02 -0.01	-0.02 -0.02	0.00 0.00	0.00 0.00	282, 270	0.35, 0.04	-20742.69	-20737.27
2	CBZ <sup>+</sup>	1	2	1.407 1.366	0.03 0.01	0.03 0.04	0.03 0.11	0.12 0.12	766, 486	0.02, 0.09	-20737.09	-20731.66
3	CBZ <sup>•</sup>	-1	2	1.409 1.408	-0.09 -0.02	-0.14 -0.14	0.31 -0.19	0.27 0.18	602, 386	0.12, 0.37	-20744.44	-20739.14
4	CBZ <sup>•</sup> (3)	0	2	1.500 1.369	0.35 -0.10	-0.03 -0.01	-0.10 0.49	-0.43 0.54	342, 316	0.14, 0.22	-22800.99	-22795.24
5	CBZ <sup>•</sup> (4)	0	2	1.499 1.349	-0.10 0.35	-0.01 -0.01	0.57 -0.12	0.20 -0.21	342, 341	0.02, 0.02	-22800.82	-22795.08
6	CBZ <sup>•</sup> (6)	0	2	1.421 1.350	-0.02 0.00	-0.06 0.01	0.74 -0.43	-0.02 0.05	322, 296	0.01, 0.03	-22800.73	-22794.97
7	CBZ <sup>•</sup> (7)	0	2	1.400 1.505	-0.02 -0.01	0.39 -0.14	0.00 0.00	-0.09 0.91	297, 295	0.06, 0.01	-22801.64	-22795.88
8	ACR <sup>•</sup>	0	2	1.400 1.504	-0.02 -0.01	0.36 -0.16	0.32 -0.24	-0.08 0.81	414, 321	0.01, 0.12	-22802.01	-22796.23

**Таблица 1.** Расчет свойств CBZ и его радикальных производных; общий заряд, Q; мультиплетность, M; длины связей R<sub>C3-C4</sub>, R<sub>C7-C7'</sub>, Å; заряды атомов q<sub>C3</sub>, q<sub>C4</sub>, q<sub>C7</sub>, q<sub>C7'</sub>; спиновые плотности S<sub>C4</sub>, S<sub>C3</sub>, S<sub>C7</sub>, S<sub>C7'</sub>; расчетные длины волн пиков спектра поглощения, λ<sub>abs</sub> >260 нм; сила осциллятора, f<sub>osc</sub>; полная энергия, E<sub>0</sub>; Свободная энергия Гиббса G<sub>0</sub>. Метод: def2-TZVP/C/B2PLYP/CPCM(Water).

N	Структура	Q	M	R <sub>C3-C4</sub> R <sub>C7-C7'</sub>	q <sub>C3</sub> , q <sub>C4</sub>	q <sub>C7</sub> , q <sub>C7'</sub>	S <sub>C3</sub> , S <sub>C4</sub>	S <sub>C7</sub> , S <sub>C7'</sub>	λ <sub>abs</sub>	f <sub>osc</sub>	E <sub>0</sub> , eV	G <sub>0</sub> , eV
1	CBZ	0	1	1.394 1.346	-0.11 -0.15	-0.23 -0.25	0.00 0.00	0.00 0.00	303, 277	0.18, 0.22	-20775.63	-20770.25
2	CBZ <sup>+</sup>	1	2	1.398 1.354	-0.13 -0.12	-0.15 -0.15	0.03 0.09	0.12 0.12	514, 453	0.02, 0.09	-20770.03	-20764.63
3	CBZ <sup>•</sup>	-1	2	1.404 1.402	-0.21 -0.15	-0.32 -0.34	0.19 -0.05	0.20 0.16	633, 388	0.12, 0.16	-20777.70	-20772.45
4	CBZ <sup>•</sup> (3)	0	2	1.495 1.369	0.29 -0.25	-0.25 -0.21	-0.04 0.29	-0.17 0.35	495, 369	0.01, 0.33	-22837.62	-22831.94
5	CBZ <sup>•</sup> (4)	0	2	1.493 1.344	-0.24 0.29	-0.24 -0.24	0.38 -0.05	0.04 -0.06	428, 401	0.02, 0.01	-22837.39	-22831.74
6	CBZ <sup>•</sup> (6)	0	2	1.413 1.341	-0.12 -0.12	-0.29 -0.24	0.51 -0.17	0.00 0.04	428, 389	0.01, 0.02	-22837.25	-22831.60
7	CBZ <sup>•</sup> (7)	0	2	1.391 1.502	-0.11 -0.14	0.18 -0.26	0.00 0.00	-0.04 0.73	377, 346	0.02, 0.02	-22838.08	-22832.39
8	ACR <sup>•</sup>	0	2	1.395 1.499	-0.12 -0.15	0.04 -0.13	0.17 -0.07	-0.04 0.56	474, 336	0.01, 0.25	-22838.47	-22832.78

**Таблица 2.** Расчет свойств CBZ и его радикальных производных; общий заряд, Q; мультиплетность, M; длины связей R<sub>C3-C4</sub>, R<sub>C7-C7'</sub>, Å; заряды атомов q<sub>C3</sub>, q<sub>C4</sub>, q<sub>C7</sub>, q<sub>C7'</sub>; спиновые плотности S<sub>C4</sub>, S<sub>C3</sub>, S<sub>C7</sub>, S<sub>C7'</sub>; расчетные длины волн пиков спектра поглощения, λ<sub>abs</sub> >260 нм; сила осциллятора, f<sub>osc</sub>; полная энергия, E<sub>0</sub>; Свободная энергия Гиббса G<sub>0</sub>. Метод: def2-TZVP/B3LYP/CPCM(Water).

Для предполагаемых продуктов фотодеградации CBZ в водном растворе были рассчитаны геометрии молекул и спектры поглощения в функционалах B3LYP и B2PLYP. Расчетные спектры



сопоставлялись с экспериментальными, полученными методом ВЭЖХ (рис. 6-9). Полученные данные по геометрии молекул не имеют значимости в этой работе и не демонстрируются.

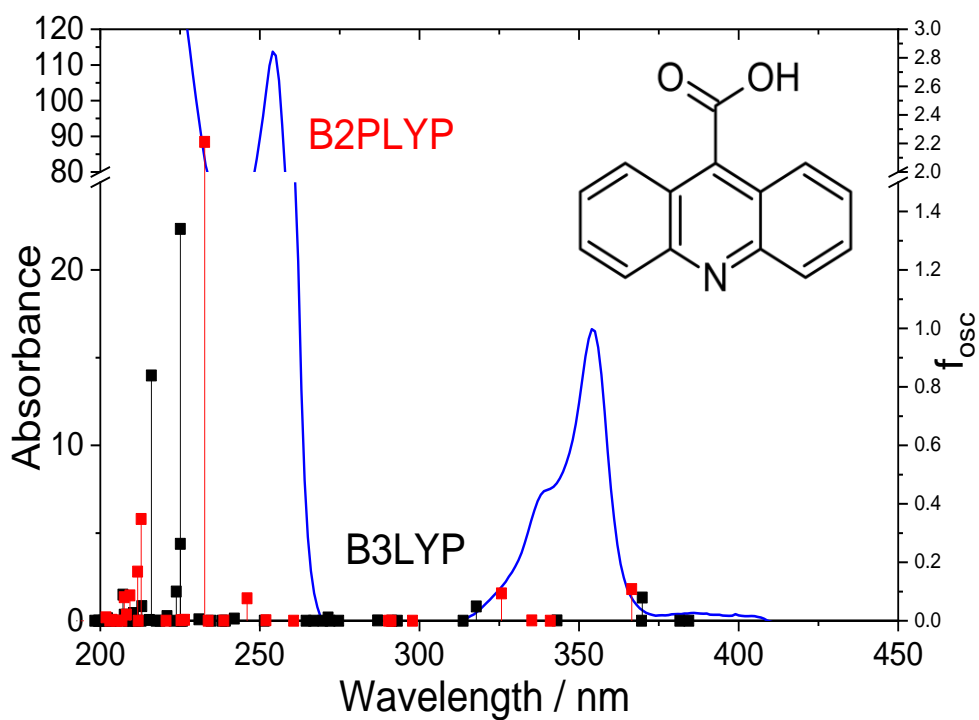


Рисунок 6. Расчетный и экспериментальный спектры поглощения продукта 1.

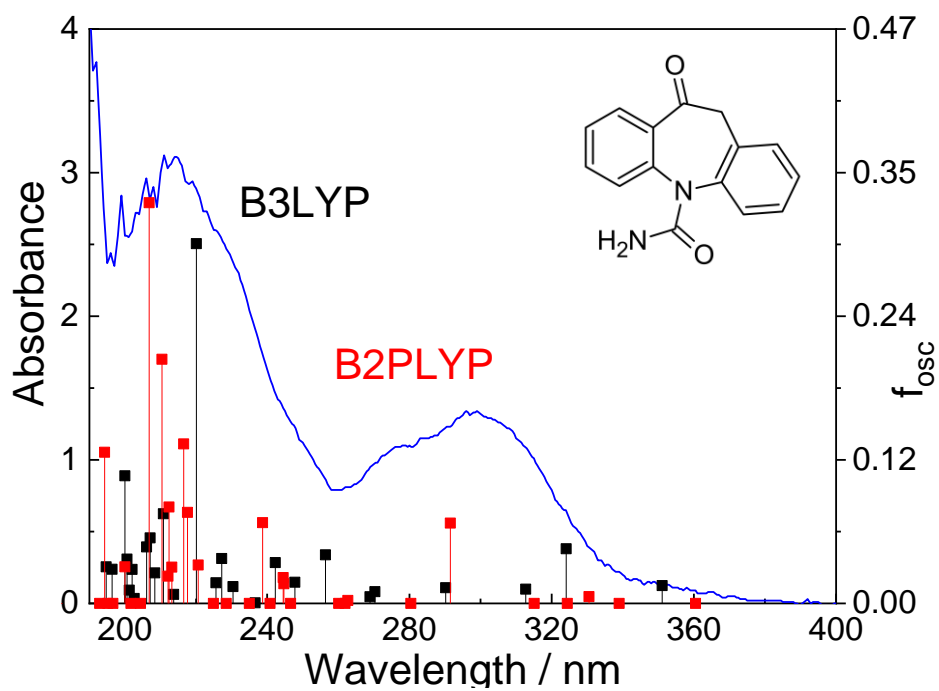


Рисунок 7. Расчетный и экспериментальный спектры поглощения продукта 2.

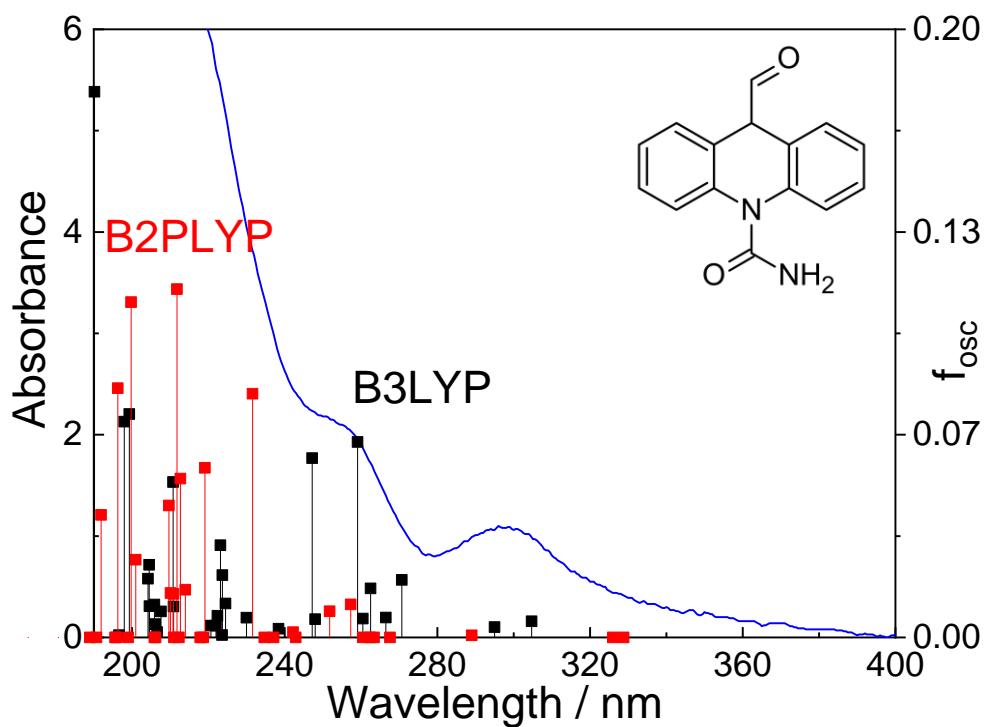


Рисунок 8. Расчетный и экспериментальный спектры поглощения продукта 3.

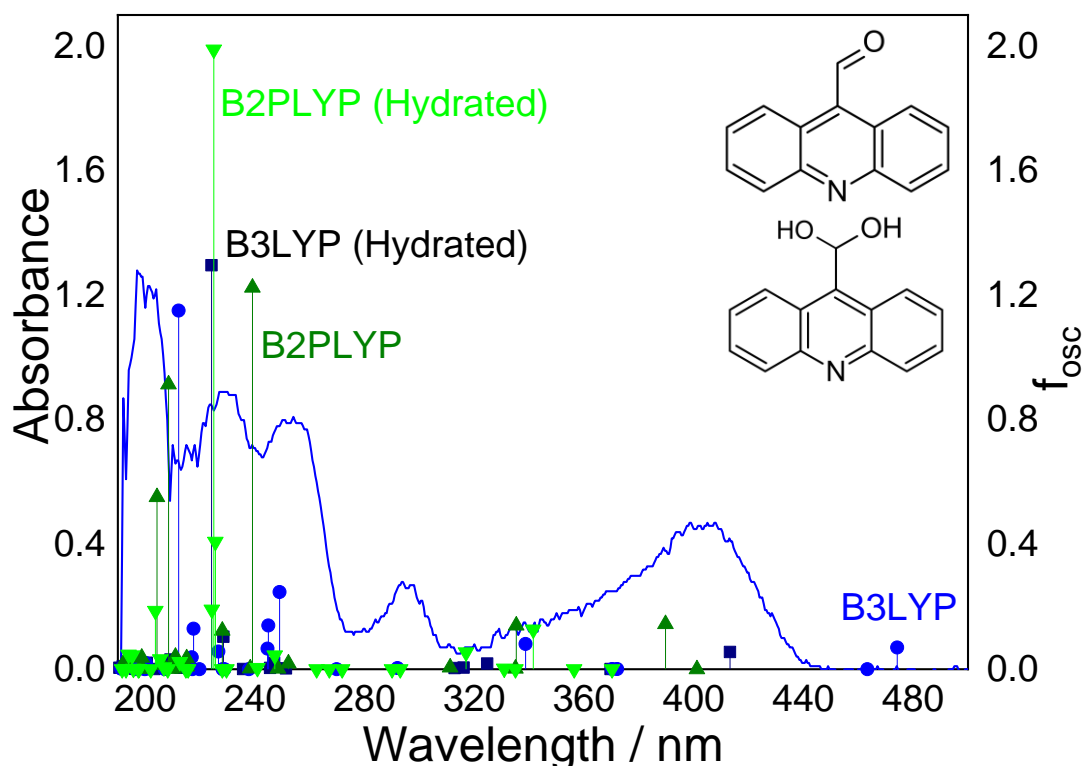


Рисунок 9. Расчетный и экспериментальный спектры поглощения продукта 4 (две формы).

12. Neese F. Software update: the ORCA program system, version 4.0 // Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci. 2018. Vol. 8, № 1. P. 1–6.
13. Becke A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // Phys. Rev. A. 1988. Vol. 38, № 6. P. 3098–3100.
14. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 37, № 2. P. 785–789.
15. Grimme S. Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation // J. Chem. Phys. 2006. Vol. 124, № 3.
16. Weigend F., Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy Electronic supplementary information (ESI) available:[DETAILS]. See [http://dx. doi. org/10.1039/b508541a](http://dx.doi.org/10.1039/b508541a) // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. Vol. 7. P. 3297–3305.
17. Hellweg A., Hättig C., Höfener S., Klopper W. Optimized accurate auxiliary basis sets for RI-MP2 and RI-CC2 calculations for the atoms Rb to Rn // Theor. Chem. Acc. 2007. Vol. 117, № 4. P. 587–597.
18. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu // J. Chem. Phys. 2010. Vol. 132, № 15.
19. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. Quantum mechanical continuum solvation models // Chem. Rev. 2005. Vol. 105, № 8. P. 2999–3093.

#### **Эффект от использования кластера в достижении целей работы:**

Квантово-химическое моделирование с использованием оборудования Информационно-вычислительного центра Новосибирского государственного университета играет ключевую роль в данном исследовании. Это позволило объяснить экспериментальные данные и определить оптимальные подходы к воспроизведению спектров карбамазепина. Такое моделирование значительно улучшило идентификацию неизвестных промежуточных соединений. Кроме того, методы квантовой химии являются одними из немногих, позволяющих изучать механизмы фотодеградации веществ и подтверждать предположения о структуре продуктов фотолиза. Не менее важной является возможность прогнозирования ожидаемых результатов. Для этого использование многопроцессорных суперкомпьютеров необходимо, так как это позволяет проводить вычисления на высокой скорости и переходить к более ресурсоемким современным методам расчетов. Выполнение квантово-химических расчетов в программном пакете ORCA 4.2.1 представляет собой значительный вклад Информационно-вычислительного центра Новосибирского государственного университета в получение достоверных научных результатов.

#### **Эффект от использования кластера в достижении целей работы:**

Novikov M. V., Snytnikova O.A., Fedunov R.G., Yanshole V. V., Grivin V.P., Plyusnin V.F., Xu J., Pozdnyakov I.P. A new view on the mechanism of UV photodegradation of the tricyclic antidepressant carbamazepine in aqueous solutions // Chemosphere. Elsevier Ltd, 2023. Vol. 329, № December 2022. P. 138652.