

**VIII ВСЕРОССИЙСКАЯ
ШКОЛА- КОНФЕРЕНЦИЯ
МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ**



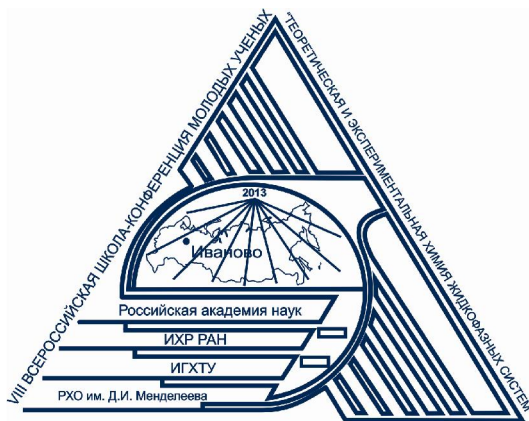
**"ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ХИМИЯ
ЖИДКОФАЗНЫХ СИСТЕМ"
(КРЕСТОВСКИЕ ЧТЕНИЯ)**

7 - 11 октября 2013 г.

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Иваново

**Российская академия наук
Министерство образования и науки РФ
Российский фонд фундаментальных исследований
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова
Российской академии наук
Ивановский государственный химико-технологический университет
Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева
Департамент образования Ивановской области**



**VIII ВСЕРОССИЙСКАЯ ШКОЛА- КОНФЕРЕНЦИЯ
МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ
"ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ХИМИЯ
ЖИДКОФАЗНЫХ СИСТЕМ"**

(КРЕСТОВСКИЕ ЧТЕНИЯ)

**7-11 октября 2013 г.
Иваново**

Организационный комитет:

Председатель

Захаров А.Г., д.х.н., проф., ИХР РАН, Иваново

Ученые секретари:

Груздев М.С., к.х.н., ИХР РАН, Иваново

Фадеева Ю.А., к.х.н., ИХР РАН, Иваново

Агафонов А.В. – д.х.н., ИХР РАН, Иваново

Антина Е.В.– д.х.н., ИХР РАН, Иваново

Киселев М.Г. – д.х.н., ИХР РАН, Иваново

Клюев М.В. – д.х.н., проф., ИвГУ, Иваново

Койфман О.И. – чл.-корр. РАН, ИГХТУ, Иваново

Колкер А.М. – д.х.н., проф., ИХР РАН, Иваново

Крылов Е.Н. – д.х.н., проф., ИвГУ, Иваново

Лебедева Н.Ш. – д.х.н., ИХР РАН, Иваново

Дуров В.А. – д.х.н., проф., МГУ, Москва

Зарембо В.И. – д.х.н., проф., СПбГТИ, Санкт-Петербург

Мамардашвили Н.Ж. – д.х.н., проф., ИХР РАН, Иваново

Пророкова Н.П. – д.т.н., проф., ИХР РАН, Иваново

Сафонова Л.П. - д.х.н., проф., ИХР РАН, Иваново

Шарнин В.А. – д.х.н., проф., ИГХТУ, Иваново

Дудина Н.А. – к.х.н., ИХР РАН, Иваново

Иванов К.В. - к.х.н., ИХР РАН, Иваново

Кудрякова Н.О. – к.т.н., ИХР РАН, Иваново

Макаров Д.М. – к.х.н., ИХР РАН, Иваново

Суров А.О. – к.х.н., ИХР РАН, Иваново

*Конференция проводится при поддержке Российского фонда
фундаментальных исследований (грант РФФИ № 13-03-06835)*

Как следует из рисунка, замена MeOH на AN приводит к снижению экзотермичности сольватации r_u , причем заметные изменения в энергетике сольватации амина наблюдаются при $\chi_{AN} = 0.8 \div 1.0$ м.д. Можно предположить, что в данной области состава смешанного растворителя происходит пересольватация r_u , причем преимущественно за счет пересольватации атома азота аминогруппы в результате значительного повышения основности смешанного растворителя ($AЧ_{(MeOH)} = 41.3$; $AЧ_{(AN)} = 19.3$ [1]). Можно также полагать, что изменения в сольватном состоянии СН-групп бензольного кольца при смене состава смешанного растворителя незначительны и не оказывают существенного влияния на общую энергетику сольватации молекулы ($\epsilon_{(MeOH)} = 32.7 \approx \epsilon_{(AN)} = 35.95$; $\mu_{(MeOH)} = 5.68 \approx \mu_{(AN)} = 3.97$ [1]).

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение № 14.В37.21.0801.

1 Ю.А. Фиалков. *Растворитель как средство управления химическим процессом*. Л.: Химия, 1990, 237 с.

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ СТРУКТУРА И КОНФОРМАЦИОННОЕ СОСТОЯНИЕ МАЛЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МОЛЕКУЛ (ПАРАЦЕТАМОЛА, ФЕЛОДИПИНА, ИБУПРОФЕНА) В РАСТВОРАХ ПО ДАННЫМ ОДНО- И ДВУМЕРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР

Ходов И.А.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

iakh@isc-ras.ru

Определение пространственной структуры и конформационного состояния молекул в растворах является одной из важнейших задач физической химии. Накопление и обобщение данных о конформационном состоянии молекул в растворе даст возможность подойти к фундаментальному пониманию процессов, протекающих на молекулярном уровне. Эти процессы определяют не только биологическую активность молекул, но также могут определять нуклеацию кристаллов данных соединений из их насыщенных растворов. Малые биологически активные молекулы входят в состав большого числа лекарственных средств, активно используемых в медицине. В то же время способность препаратов усваиваться ограничена их низкой растворимостью, которая, в свою очередь, во многом определяется конформационным состоянием молекул данного соединения в растворах. В рамках данной работы были изучены следующие растворы: парацетамол в ДМФА, ибупрофен в хлороформе, фелодипин в ДМСО.

Среди многообразия физико-химических методов, которые используются при решении указанных фундаментальных проблем, ключевыми являются одно- и двумерная спектроскопия ЯМР ядерного эффекта Оверхаузера (ЯЭО).

В рамках данного исследования предложен подход к определению населенностей конформационных состояний малых нежестких молекул в растворах в случае нескольких конформационных равновесий. Он основан на совместном использовании данных квантовохимических расчетов и экспериментально определенных (ЯМР NOESY) межъядерных расстояний [1].

Для решения задач подавления эффектов спиновой диффузии созданы импульсные программы QUITE-NOESY для спектрометров типа Bruker Avance, которые применены для получения одно- и двумерных спектров NOE. Показано, что в относительно вязких растворителях (DMSO, DMF) эффект спиновой диффузии оказывает существенное влияние при определении межпротонных расстояний и расчета конформационного состояния малых гибких молекул.

Секция 1

В ходе исследования обнаружена инверсия распределения конформеров малых нежестких молекул при переходе от разбавленных к насыщенным растворам. При этом для фелодипина и ибупрофена инверсия является полной, а для парацетамола частичной.

Работа была поддержана федеральной целевой программой «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (Г.К. №02.740.11.0857), международной программой имени Марии Кюри (FP7-PEOPLE-2009-IRSES) грант № 247500, а также грантами Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) (№ 12-03-31001 мол_а и № 12-03-00775-а).

1 I.A. Khodov, M.Yu Nikiforov, G.A. Alper, D.S. Blokhin, S.V. Efimov, V.V. Klochkov, N. Georgi *J. Mol. Str.* 2013, **1035**, 358-362.

ВЛИЯНИЕ БИНАРНОГО НЕВОДНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ АЦЕТОНИТРИЛ-МЕТАНОЛ НА ТЕРМОХИМИЮ СОЛЬВАТАЦИИ ПИПЕРИДИНА

Ситникова К.А., Кузьмина И.А., Волкова М.А., Шарнин В.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
oxt703@isuct.ru

Обобщение термодинамических данных по комплексообразованию ионов d-металлов с лигандами аминного и карбоксилатного типов в водно-органических растворителях позволило установить некоторые закономерности в изменении термодинамических параметров реакций и сольватации реагентов. В результате был предложен набор уравнений, позволяющих по изменению сольватного состояния лиганда прогнозировать изменение устойчивости координационных соединений и тепловые эффекты реакций их образования при замене воды на органический растворитель [1]. Данные по термодинамике комплексообразования в смесях неводных растворителей представлены единичными работами. Поэтому исследование термохимии сольватации пиперидина (ppd) в смешанном неводном растворителе ацетонитрил-метанол (AN-МеОН) является актуальным.

В настоящей работе калориметрическим методом определены стандартные энтальпии растворения пиперидина ($\Delta_{\text{sol}}H^{\circ}$) в широком диапазоне составов смешанных растворителей ацетонитрил-метанол (табл.). Максимальная погрешность $\Delta_{\text{sol}}H^{\circ}$ (ppd) не превышала ± 0.15 кДж/моль.

Таблица.

Стандартные энтальпии растворения пиперидина в смешанных растворителях ацетонитрил-метанол, кДж/моль при $T = 298.15$ К.

χ_{MeOH} , мол. доли	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
$\Delta_{\text{sol}}H^{\circ}$	18.93	-10.06	-9.63	-10.75	-10.68	-11.71

На основе полученных значений $\Delta_{\text{sol}}H^{\circ}(\text{ppd})_{\text{AN-MeOH}}$ (табл.) с привлечением литературных данных по энтальпии испарения ppd ($\Delta_{\text{vap}}H^{\circ}(\text{ppd}) = 33.55$ кДж/моль [2]), рассчитаны энтальпии сольватации амина в исследуемом бинарном растворителе.

$$\Delta_{\text{solV}}H^{\circ} = \Delta_{\text{sol}}H^{\circ} - \Delta_{\text{vap}}H^{\circ}$$

Установлен рост экзотермичности сольватации пиперидина при переходе от AN к MeOH, который определяется, в основном, усилением сольватации аминогруппы ppd в результате изменения кислотно-основных свойств смешанного растворителя ($A\chi_{\text{AN}} = 19,3$; $A\chi_{\text{MeOH}} = 41,3$ [3]). Изменения в сольватном состоянии углеводородного радикала при смене состава смешанного растворителя AN→MeOH незначительны и не оказывают существенного влияния на общую энергетику сольватации молекулы ($\epsilon_{(\text{MeOH})} = 32.7 \approx \epsilon_{(\text{AN})} = 35.95$; $\mu_{(\text{MeOH})} = 5.68 \text{ D} \approx \mu_{(\text{AN})} = 3.97 \text{ D}$ [3]).