

Министерство образования и науки Российской Федерации
Ивановский государственный химико-технологический университет
Ивановский государственный университет
Ярославский государственный университет им. П.Г.Демидова
Российская Академия Наук
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН

VIII Всероссийская молодежная школа-конференция

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ:
СТРУКТУРА И РЕАКЦИОННАЯ
СПОСОБНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ
И НЕОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ**

СБОРНИК СТАТЕЙ

ИГХТУ. Иваново. 24 – 26 апреля 2017 г.

Материалы VIII Всероссийской молодежной школы-конференции «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул» (24 – 26 апреля 2017 г.), Иваново, 2017, 364 с.

Ответственные за выпуск:

д.х.н., проф. Гиричев Г.В.

д.х.н., проф. Белова Н.В.

Статьи публикуются в авторской редакции

ISBN 978-5-9616-0522-8

© ФГБОУ ВО «Ивановский государственный
химико-технологический университет», 2017

Заключение. С помощью двух функционалов B97D и B3LYP метода DFT было определено геометрическое строение кластеров и клатратов, содержащих разное число молекул воды.

Показано, что два функционала B97D и B3LYP приводят к принципиально разным выводам о взаимодействии метана с гидратной оболочкой. Функционал B97D показывает, что взаимодействие метана и водного каркаса носит характер притяжения, а функционал B3LYP – характер отталкивания.

В соответствии с разным характером взаимодействия метана и оболочки, предсказываемого двумя функционалами, возникают различные структуры клатратов при последовательном удалении молекул воды из гидратного каркаса, имеющего структуру додекаэдра.

Функционал B97D показывает, что молекула метана остается в окружении гидратной оболочки даже при удалении из нее восьми молекул воды. Функционал B3LYP определяет, что CH_4 инкапсулирован в гидратные оболочки больших размеров $n = 20, 19, 18$, в то время как метан выталкивается из гидратных оболочек, состоящих из меньшего числа молекул H_2O .

Полученные результаты показывают, насколько выводы теоретического моделирования процессов выхода метана из гидратных оболочек зависят от выбора метода расчета.

1. W. Kohn, L. J. Sham Phys. Rev. 140 (1965) A1133
2. A. D. Becke J. Chem. Phys. 98 (1993) 5648
3. C. Lee, W. Yang, R. G. Parr Phys. Rev. B 37 (1988) 785
4. Grimme S. // J. Comp. Chem. – 2006. – V. 27. – No. 15. – P. 1787
5. R. Krishnan, J.S. Binkley, R. Seeger, J.A. Pople, J. Chem. Phys., 72 (1980) 650.

УДК 544.022

УСТАНОВЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ МЕФЕНАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ В РАСТВОРЕ МЕТОДАМИ GIAO И ЯМР

Белов К.В.¹, Кручинин С.Е.², Батиста де Карвальо Л.А.Е.³, Ходов И.А.^{2,4}

¹ Ивановский государственный университет, биолого-химический факультет, г. Иваново

² Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново

³ Университет г. Коимбра (Португалия)

⁴ Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань

Мефенаминовая кислота (2-[(2,3-диметилфенил) амино] бензойная кислота) представляет собой производную N-фенилантраниловой кислоты, используется в качестве лекарственного препарата и принадлежит к группе нестероидных противовоспалительных средств. Для молекулярной структуры мефенаминовой кислоты характерна совокупная компланарность карбоксильной группы и атома азота [1]. Сумма углов трех связей вокруг атома азота в молекуле мефенаминовой кислоты составляет около 360° , что свидетельствует о том, что тип гибридизации атома азота можно рассматривать как sp_2 .

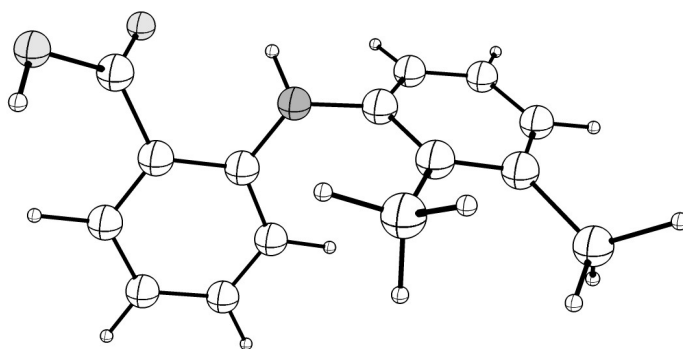


Рисунок 1. Структура молекулы 2-[(2,3-диметилфенил) амино] бензойной кислоты

Мефенаминовая кислота может кристаллизоваться в двух формах, форма I (MEF I), и форма II (MEF II). Кристаллическая структура наиболее стабильной формы MEF I была впервые получена Макконнеллом и др. [2] Метастабильная структура, MEF II, была найдена в 2006 году Ли и др. [3] В обоих полиморфах молекулы мефенаминовой кислоты образуют димеры за счет межмолекулярных водородных связей между карбоксильными группами,. Молекулярные структуры MEF I и MEF II имеют различия за счет поворота двухгранного угла между ароматическими кольцами, что уменьшает энергию кристаллической решетки.[4] Недавно, в [5] сообщалось о получении нового метастабильного полиморфа мефенаминовой кислоты.

Полиморф MEF I получается путем выпаривания из растворов ацетона или этанола, в то время как MEF II может быть получен путем перекристаллизации MEF I в диметилформамиде (ДМФ). Фазовый переход из формы I в форму II в твердом состоянии наблюдается при температуре около 160-190°, причем изменение температуры перехода зависит от скорости нагрева. Также переход может осуществляться из MEF I в MEF II путем механического сжатия твердого вещества.

В целом, процесс кристаллизации, как и для других лекарственных соединений, зависит от влияния растворителя. Поэтому, целью настоящей работы является определение наиболее вероятных конформеров мефенаминовой кислоты в растворе с применением методов ЯМР спектроскопии и компьютерного моделирования. Ранее, в наших работах была показана важность определения конформационного состояния малых биологически активных соединений в растворах [6].

На основе метода квантово-химических расчетов калибровочно независимых атомных орбиталей GIAO (gauge-independent /gauge – included atomic orbital) в рамках теории функционала плотности были рассчитаны тензоры экранирования атомов углерода для определения величин химических сдвигов ^{13}C различных конформеров мефенаминовой кислоты.

Методами современной гомо (2D TOCSY) и гетероядерной (2D HMBC, 2D HSQC) спектроскопии было проведено отнесение сигналов спектра ^{13}C ЯМР к соответствующим группам атомов в молекуле мефенаминовой кислоты. Для получения информации о более вероятной конфигурации молекулы мефенаминовой кислоты в растворе ДМСО были построены соответствующие корреляционные зависимости экспериментальных и расчетных величин химических сдвигов ЯМР ^{13}C . Выбор растворителя обусловлен в первую очередь тем, что как правило, для выращивания кристаллов используется именно он как замена более токсичному растворителю ДМФ.

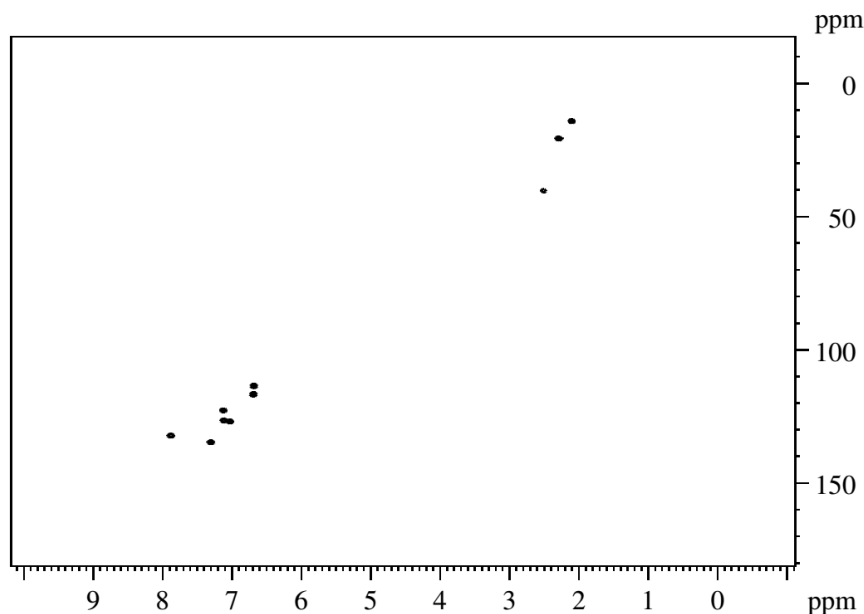


Рисунок 2. Спектр $1H-^{13}C$ HSQC 2 - [(2,3-диметилфенил) амино] бензойной кислоты

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров, а также при финансовой поддержке фондов РФФИ (проекты No 16-53-150007 НЦНИ_а и 17-03-00459 А) и гранта президента РФ по поддержке молодых ученых (МК-9048.2016.3).

1. Lozano J.J, Pouplana R, López M, Ruiz J. // J. Mol. Struct.: THEOCHEM, 1995, V. 335, № 1-3, p.215–227.
2. Romero S, Escalera B, Bustamante P. // Int. J. Pharm, 1999, V. 178, № 2, p.193–202.
3. Lee E.H, Byrn S.R, Pinal R. // J. Pharm. Sci, 2012, V. 101, № 12, p.4529–4539.
4. Cesur S, Gokbel S. // Cryst. Res. Technol, 2008, V. 43, № 7, p.720–728.
5. SeethaLekshmi S, Row T.N.G. // Cryst. Growth Des, 2012, V. 12, № 8, p.4283–4289.
6. Khodov I.A, Efimov S. V, Nikiforov M.Y, Klochkov V. V, Georgi N. // J. Pharm. Sci, 2014, V. 103, № 2, p.392–394.

УДК 544.34:35

ЭФФЕКТЫ ИСКЛЮЧЕННОГО ОБЪЕМА В СМЕСЯХ ТВЕРДОСФЕРНЫХ АТОМОВ И ЖЕСТКИХ НЕСИММЕТРИЧНЫХ ГАНТЕЛЕОБРАЗНЫХ ДИМЕРОВ

Давыдов А.Г.¹, Ткачев Н.К.²

¹ Уральский федеральный университет (г. Екатеринбург)

² Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН (г. Екатеринбург)

Впервые димеризация в твердосферных системах изучалась теоретически в работах [1-3], в которых отмечены «отклонения» от закона действующих масс (ЗДМ) и зависимость константы равновесия от плотности в системе. Результаты были интерпретированы как