

Возможности использования методов квантово-химического расчета для подтверждения химической структуры соединений двойного назначения

Л.Г. Андрова

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

Обоснование. Установление химической структуры синтезированных соединений, особенно малоизученных, является одной из самых сложных задач органической химии. Интерпретация полученных данных разными методами позволяет подтвердить истинную структуру химического соединения, а также выявить природу примесей. Однако достоверность сведений во многом зависит от квалификации химика и не исключает ошибок при проведении исследований.

В настоящее время на кафедре «Химия и технологии органических соединений азота» синтезирован ряд химических соединений, имеющих большой потенциал как энергонасыщенные соединения, так и перспективные биологически активные вещества. Применение методов квантово-химического расчета позволяет ускорить процесс подтверждения предполагаемой структуры малоизученного соединения по принципу цифровых двойников. Это становится возможным за счет сравнения спектров соединения реального и виртуального.

Цель — применение методов квантово-химических расчетов для подтверждения структур соединений и поиск наиболее подходящих настроек пакетов программ квантово-химических расчетов.

Методы. В ходе работы ИК-спектры соединений записываются на Фурье спектрометре «Thermo Nicolet iS5» с математическим обеспечением «OMNIC», испытуемые образцы готовятся в виде суспензии в вазелиновом масле [1].

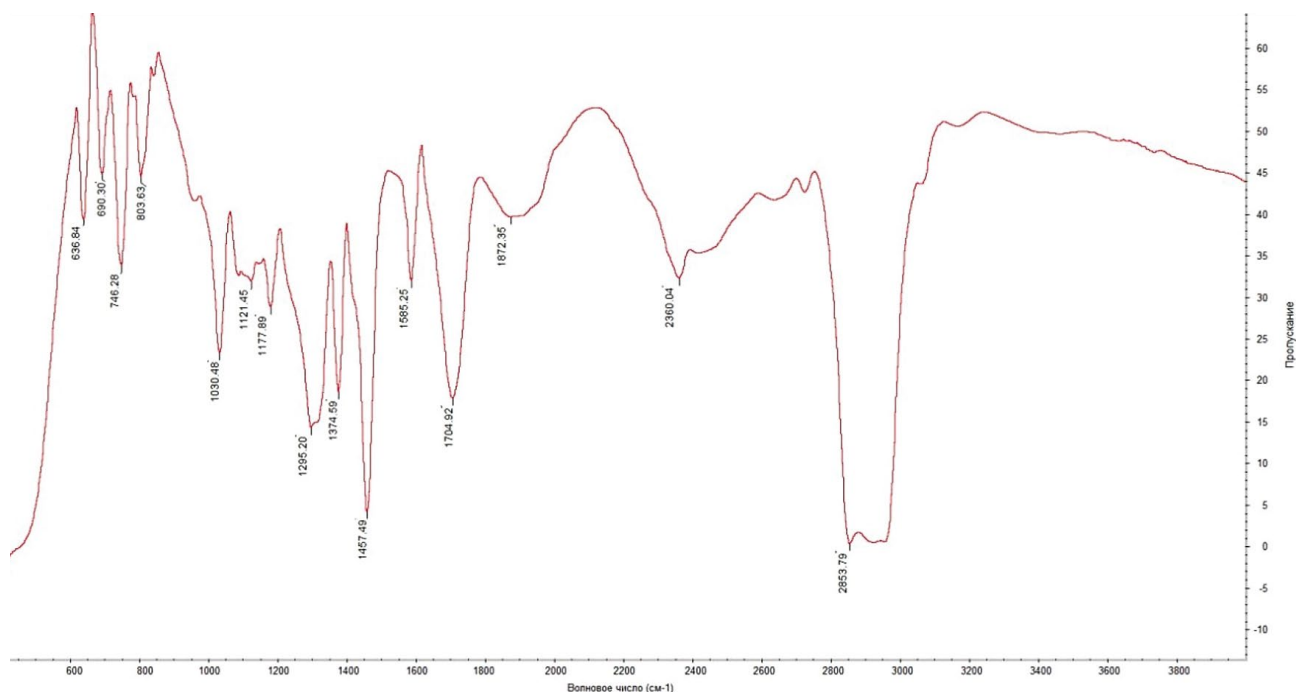


Рис. 1. Реальный ИК-спектр диэтиламида 5-бромникотиновой кислоты на вазелиновом масле

В данной работе для дополнительного подтверждения структур соединений нами было использовано сравнение ИК-спектров реально синтезированного вещества диэтиламида 5-бромникотиновой кислоты и ИК-спектр этого же соединения, но генерированного программой квантово-химических расчетов Ogsa.

Результаты. Реальный ИК-спектр диэтиламида 5-бромникотиновой кислоты показан на рисунке 1.

Интерпретация спектра:

- пики средней интенсивности 636,84; 690,30; 746,28; 803,63; 1030,48 говорят о наличии брома в структуре соединения;
- интенсивные пики 1457,49; 1585,25 соответствуют частотам пиридиновых соединений;
- интенсивный пик 1704,92 характеризует карбонильную группу в амидах;
- пик средней интенсивности 1295,20 и слабые пики 1121,45; 1177,89 могут говорить о наличии C-N функциональной группы;
- пики средней интенсивности 803,63; 1030,48; 1374,59, слабые пики 1121,45; 1177,89 свидетельствуют о присутствии алкильной группы.

Пример сгенерированного ИК-спектра изучаемого соединения указан на рисунке 2.

Сравнение сгенерированных ИК-спектров с реальным спектром диэтиламида 5-бромникотиновой кислоты представлено в таблице 1.

Таблица 1. Сравнение сгенерированных ИК-спектров, полученных разными функционалами и базисными наборами, с реальным спектром диэтиламида 5-бромникотиновой кислоты

Диэтиламид 5-бромникотиновой кислоты (реальный спектр)	BP86/ def2-SVP	PW91/ def2-SVP	OLYP/ def2-SVP	BLYP/ def2-TZVPP	GLYP/ def2-TZVPP	mPWLYP/ def2-TZVPP
1	2	3	4	5	6	7
636,84	600	580	590	480	480	490
690,30	655	670	670	642	620	648
746,28	780	780	790	770	760	780
803,63	895	895	900	875	890	900
1030,48	1010	1000	1030	1085	1080	1090
1147,89	1090	1075	1090	1190	1200	1180
1295,20	1270	1270	1280	1270	1270	1265
1457,49	1410	1410	1425	1390	1390	1395
1585,25	1590	1580	1600	1550	1530	1570
1704,92	1700	1690	1720	1610	1620	1610
2853,79	3000	2984	3020	2975	2985	2975

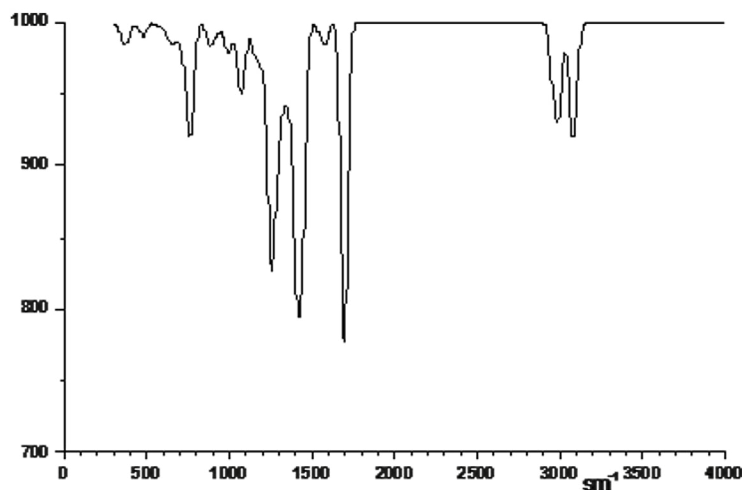


Рис. 2. ИК-спектр диэтиламида 5-бромникотиновой кислоты, смоделированный PW91/def2-SVP

Как видно из представленных данных, все задействованные варианты базисных наборов и функционалов генерируют ИК-спектр изучаемого соединения, который имеет очень большое сходство с ИК-спектром реального вещества [2–4].

Выводы. Впервые были использованы квантово-химические методы для анализа структур амидов 5-бромникотиновой кислоты. С помощью квантово-химических расчетов сгенерированы ИК-спектры ранее синтезированных образцов, используя разные настройки пакетов программ. Проведенные исследования подтверждают сходства реальных спектров и сгенерированных аналогов, полученных с использованием различных функционалов и базисных наборов, что говорит об идентичности предполагаемой и реальной структуры вещества. По результатам сравнения выявлены оптимальные настройки для анализа амидов 5-бромникотиновой кислоты: BP86/def2-SVP; PW91/def2-SVP; OLYP/def2-SVP.

Ключевые слова: никотиновая кислота; амиды 5-бромникотиновой кислоты; квантово-химический расчет; функционал; базисный набор; ИК-спектр.

Список литературы

1. pharmascopeia.ru [Электронный ресурс]. ОФС.1.2.1.1.0002.15 Спектрометрия в инфракрасной области. Режим доступа: <https://pharmascopeia.ru/ofs-1-2-1-1-0002-15-spektrometriya-v-infrakrasnoj-oblasti/>
2. Патент РФ № 2617428 МПК C07D 213/79 06/01. Каримова Р.Г., Гарипов Т.В., Григорьева С.А., и др. Производные 5-бромникотиновой кислоты, обладающие антиаритмической активностью.
3. Петрова С.С., Петров Е.С., Гильманов Р.З., и др. Синтез амидов 5-бромникотиновой кислоты как потенциальных биологически активных веществ // Вестник Казанского технологического университета. 2015. Т. 18, № 20. С. 50–52. EDN: VBWNYN
4. Гильманов Р.З., Филиппов Ю.В., Петров Е.С., и др. Синтез и изучение биологической активности амидов 5-бромникотиновой кислоты // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15, № 12. С. 258–259. EDN: PANUQF

Сведения об авторе:

Лиана Геннадьевна Андрова — студентка, группа 112–М1, Инженерный химико-технологический институт; Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия. E-mail: liana.androva@mail.ru

Сведения о научных руководителях:

Евгений Сергеевич Петров — кандидат химических наук, доцент; Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия. E-mail: espetrov@mail.ru

Елена Георгиевна Горелова — кандидат химических наук, доцент; Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия. E-mail: lenokg@inbox.ru