

Кривдин Леонид Борисович,

д.х.н., заведующий кафедрой химии, Ангарский государственный технический университет,
e-mail: krivdin55@gmail.com

Семенов Валентин Александрович,

к.х.н., заведующий лабораторией ЯМР спектроскопии ИрИХ им. А.Е. Фаворского СО РАН,
e-mail: semenovval@inbox.ru

ВЫСОКОТОЧНЫЙ РАСЧЕТ ХИМИЧЕСКИХ СДВИГОВ ЯМР ^1H И ^{13}C АЛКАЛОИДОВ СТРИХНИНА

Krivdin L.B., Semenov V.A.

HIGH-PRECISION CALCULATION OF ^1H AND ^{13}C NMR CHEMICAL SHIFTS OF STRICHNINA ALKALOIDS

Аннотация. Проведен расчет химических сдвигов ЯМР ^1H и ^{13}C в ряду стрихниновых алкалоидов при использовании функционала Пердью-Бурке-Эрнзерхофа, PBE0, с сегментированными базисными наборами Йенсена трехкратного уровня расщепления pcSseg-2 и pcseg-2, PBE0/pcSseg-2//pcseg-2.

Ключевые слова: алкалоиды, химические сдвиги ЯМР ^1H и ^{13}C , константы спин-спинового взаимодействия, метод функционала электронной плотности.

Abstract. The calculation of ^1H and ^{13}C NMR chemical shifts in the series of strychnine alkaloids using the Purdue-Burke-Ernzerhof functional, PBE0, with segmented Jensen basis sets of threefold splitting level pcSseg-2 and pcseg-2, PBE0 / pcSg-2 // pcseg-2.

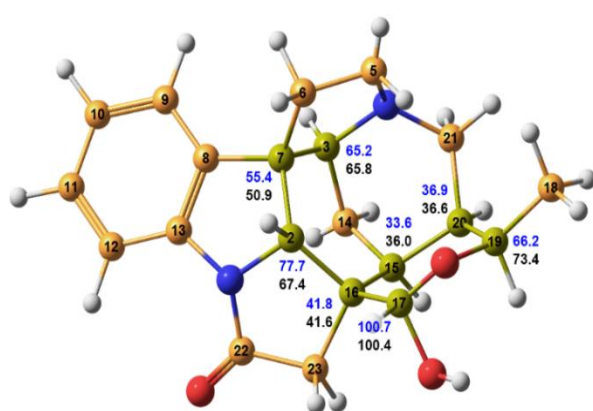
Keywords: alkaloids, ^1H and ^{13}C NMR chemical shifts, spin-spin coupling constants, electron density functional method.

Методом функционала электронной плотности проведен расчет химических сдвигов ЯМР ^1H и ^{13}C в классическом ряду 12 стрихниновых алкалоидов. Во всех расчетах использовали функционал Пердью-Бурке-Эрнзерхофа, PBE0, с сегментированными базисными наборами Йенсена трехкратного уровня расщепления pcSseg-2 (включающими плотные функции на атомах азота и кислорода) и pcseg-2 (не содержащими плотных функций на атомах углерода и водорода), PBE0/pcSseg-2//pcseg-2.

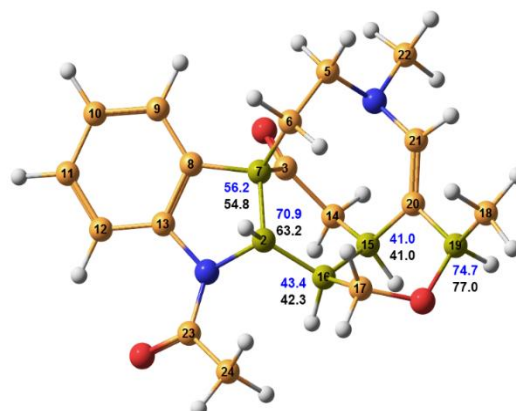
По результатам проведенных расчетов было достигнуто прекрасное соответствие с имеющимися экспериментальными данными, характеризующееся средней абсолютной ошибкой 0.2 м.д. в диапазоне 8 м.д. для спектров ЯМР ^1H и 2.0 м.д. в диапазоне 180 м.д. для спектров ЯМР ^{13}C , что проиллюстрировано ниже на примере циклострихнина, стрихнобразилина, холстиина и икаджина (рисунок 1).

На основании выполненных расчетов в изученном ряду соединений проведен ряд доотнесений и переотнесений химических сдвигов ЯМР ^1H и ^{13}C , что проиллюстрировано ниже на примере розибиллина и икаджина, представленных на рисунке 2. Так, выполнен высокоточный расчет не

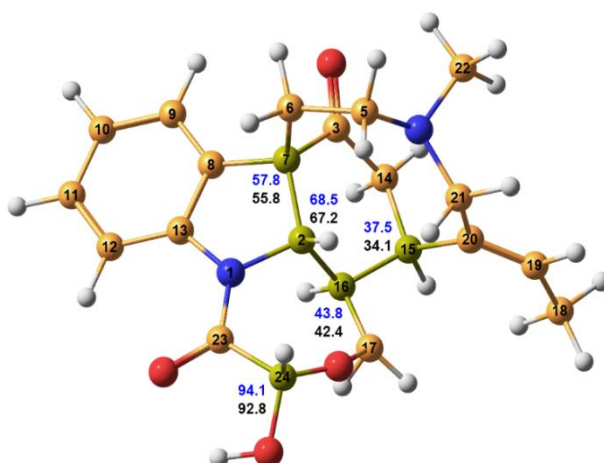
известных в литературе химических сдвигов ЯМР ^1H и ^{13}C этих алкалоидов (показано синим цветом) и проведено переотнесение некоторых сигналов в опубликованных спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C (показано красным цветом).



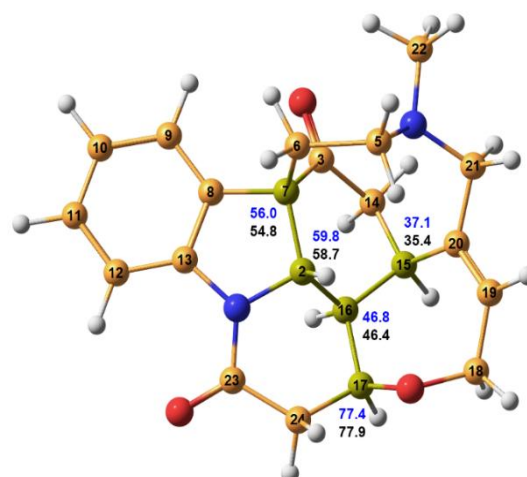
циклострихин



стрихнобразилин



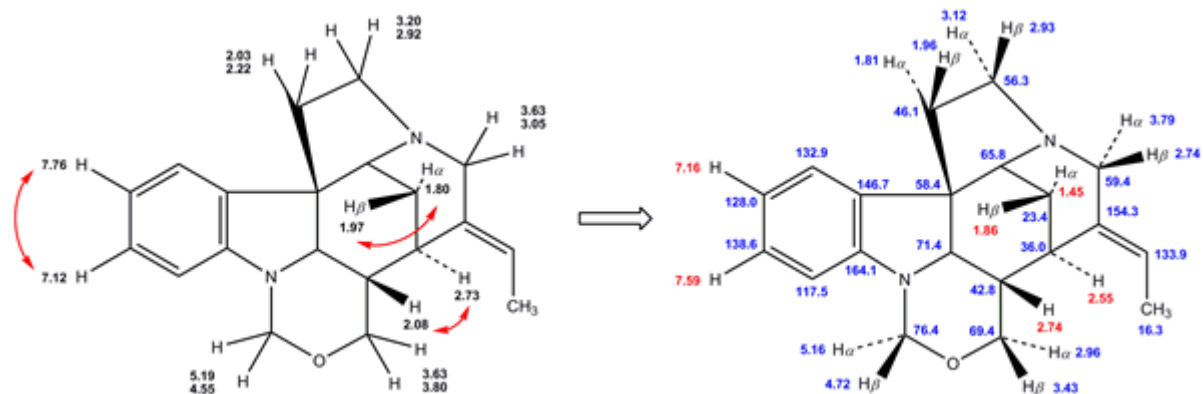
ХОЛСТИИН



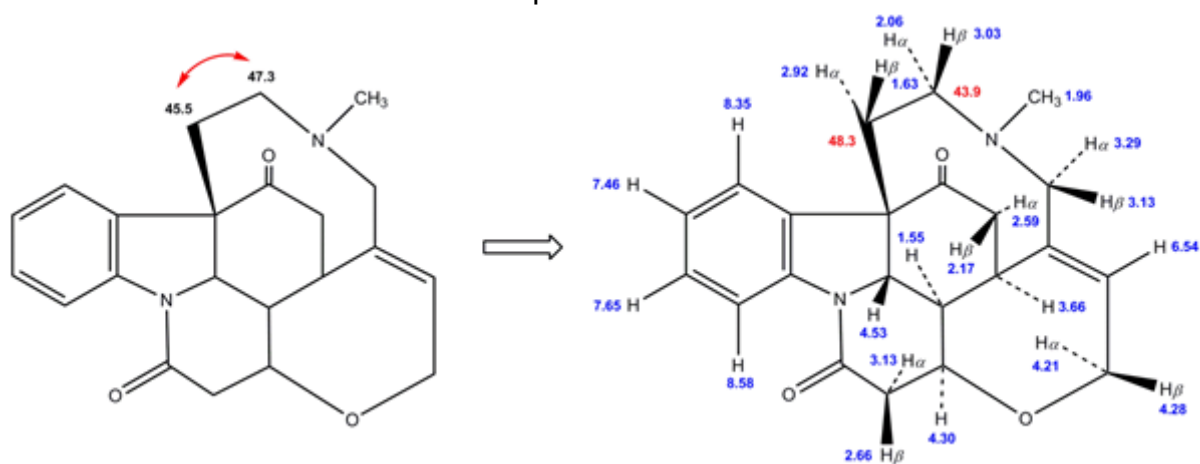
икаджин

Рисунок 1 – Рассчитанные (голубой цвет) и экспериментальные (черный цвет) химические сдвиги ЯМР ^{13}C циклострихина, стрихнобразилина, холстиина и икаджина.

Наряду с широким набором доотнесений и переотнесений химических сдвигов ЯМР ^1H и ^{13}C алкалоидов изученного ряда алкалоидов особо следует отметить стереохимический аспект проведенного исследования. Прежде всего это касается установления конфигурации всех асимметрических центров в ряду представительной серии природных соединений.



розибилин



икаджин

Рисунок 2 – Рассчитанные (голубой цвет) и переотнесенные (красный цвет) химические сдвиги ЯМР ^1H и ^{13}C розибилина и икаджина.

По результатам проведенных расчетов высокого уровня в рамках теории функционала электронной плотности установлена конфигурация всех активных центров во всему ряду изученных соединений и проведено сопоставление этих данных с опубликованными результатами, полученными независимыми методами, прежде всего при использовании спектроскопии ЯМР на ядрах углерода. Установлена конфигурация в общей сумме 62 асимметрических центров для всего изученного ряда стрихниновых алкалоидов, что находится в полном соответствии с ранее опубликованными данными. В ряде случаев проведено переотнесение сигналов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C , а также предсказание не известных ранее химических сдвигов. Полученные результаты имеют большое значение для предсказания спектральных параметров важнейших алкалоидов этого ряда.