

## КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ СОЛЬВАТАЦІЇ ТА АДСОРБЦІЇ ОРНІДАЗОЛУ НА ПОВЕРХНІ КРЕМНЕЗЕМУ

*Здатність води та водних розчинів вимивати лікарський препарат орнідазол, адсорбований на поверхні високодисперсного кремнезему, виявлену експериментально, досліджено шляхом теоретичного моделювання напівемпіричним квантово-хімічним методом РМЗ у кластерному наближенні. Показано, що орнідазол зв'язується з силанольними групами поверхні водневими зв'язками через нітрогрупу та через інші полярні групи молекули орнідазолу. Виявлено, що молекули води руйнують адсорбційний комплекс орнідазолу на поверхні кремнезему, вбудовуючись між гідроксильними групами поверхні та активними центрами молекули лікарського препарату. Утворений таким чином гідратований комплекс є більш міцним, ніж комплекс, у якому наявна безпосередня взаємодія адсорбованої молекули з поверхнею, а молекули води утворюють слабкі зв'язки з цією молекулою і розташовані далі від поверхні. Таким чином сольватований орнідазол переноситься з поверхні кремнезему в розчин, де може чинити притаманну йому антимікробну дію.*

**Ключові слова:** орнідазол, кремнезем, адсорбція, квантова хімія, метод РМЗ.

### Вступ

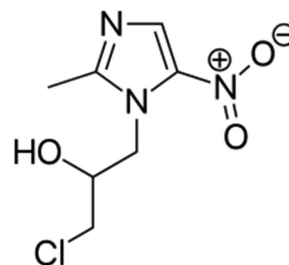
Орнідазол (1-хлоро-3-(2-метил-5-нітро-1H-імідазол-1-іл)пропан-2-ол) з брутто-формулою  $C_7H_{10}ClN_3O_3$  є широковживаним лікарським препаратом. Його іммобілізація на поверхні інертного носія, наприклад, високодисперсного кремнезему, дає можливість створити зручні лікарські форми пролонгованої дії. Ця обставина обумовлює потребу детального вивчення процесів адсорбції-десорбції на атомному рівні. Це завдання може бути коректно вирішене за умови залучення методів теоретичного моделювання, зокрема методів квантової хімії.

У роботі виконано систематичне дослідження просторової будови та енергетики утворення гідратних та адсорбційних комплексів молекули орнідазолу на поверхні високодисперсного кремнезему напівемпіричним квантово-хімічним методом РМЗ у кластерному наближенні.

### Об'єкти та методи дослідження

Молекула орнідазолу має нітрогрупу, спиртову групу, основний атом нітрогену та атом хлору як замісник, які, імовірно, можуть утворювати зв'язки з гідроксильними групами води та силанольними групами поверхні кремнезему, яка імітувалась кластерами, що склалися з одного, двох та трьох силіцій-оксигенових тетраєдрів.

© Гребенюк А. Г., Голуб О. А., 2017

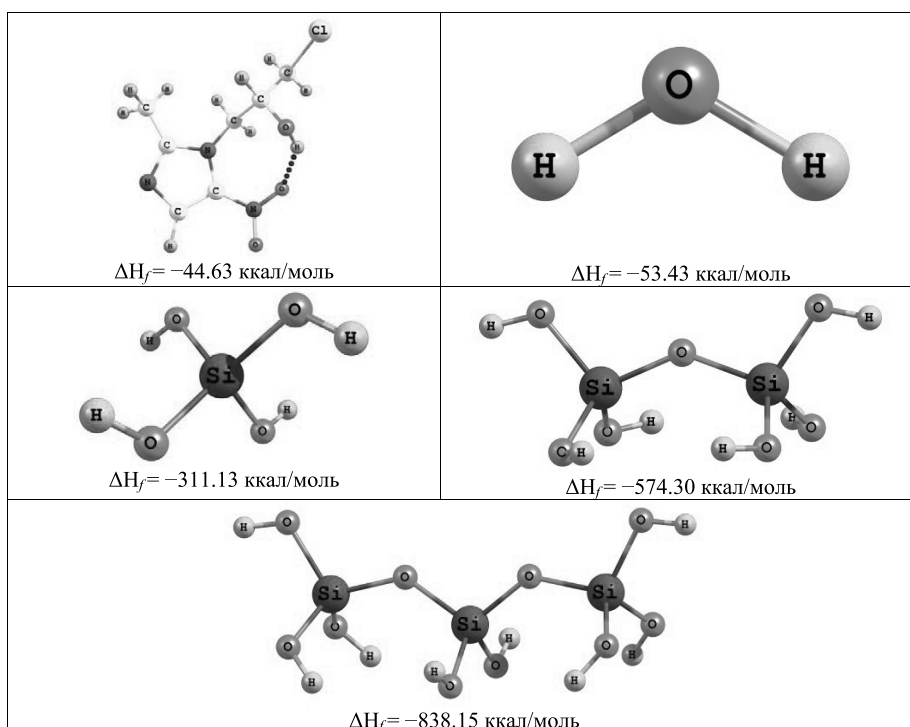


Всі розрахунки виконано квантово-хімічним методом Хартрі – Фока у напівемпіричному наближенні РМЗ [1; 2], придатному для моделювання водневих зв'язків, за допомогою програмного комплексу GAMESS [3] (версія FreFly8.2.0 [3], створена А. Грановським).

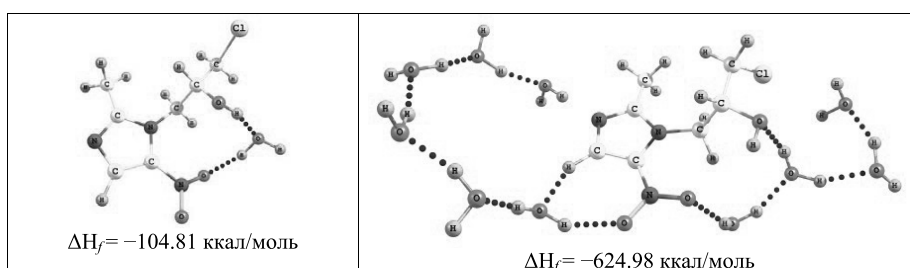
### Результати та їх обговорення

Просторову будову та ентальпію утворення молекул орнідазолу, води та олігомерів ортосилікатної кислоти наведено на рис. 1. Ці молекули є складовими міжмолекулярних комплексів, розглянутих у роботі (рис. 2–5).

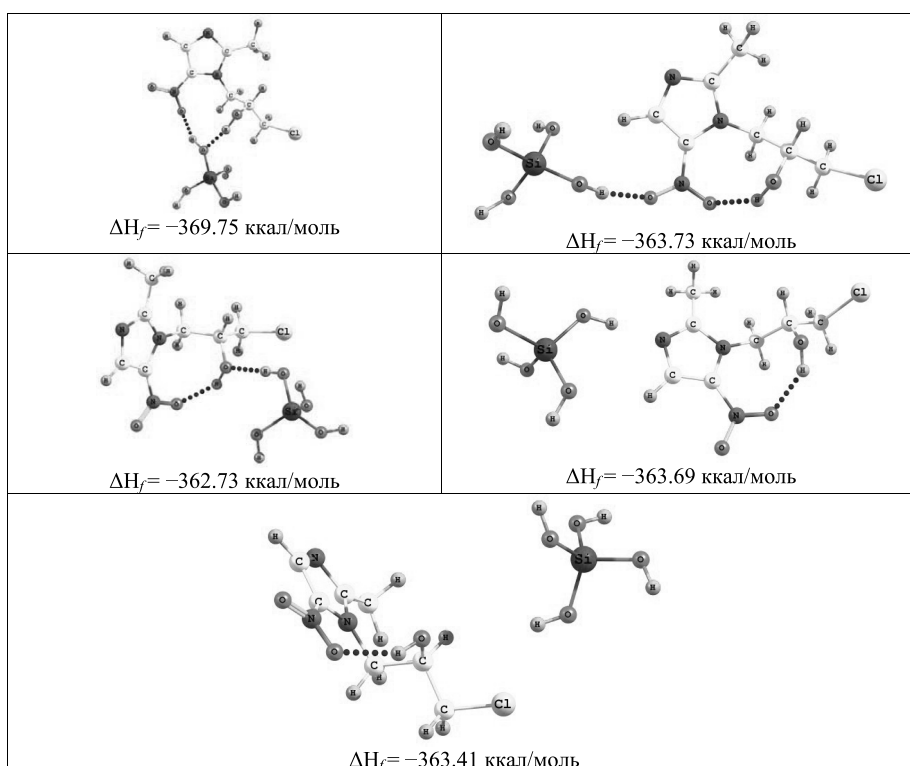
Утворення комплексу молекули орнідазолу з однією молекулою води (рис. 2) супроводжується вивільненням енергії (–6.75 ккал/моль) завдяки двом водневим зв'язкам. Найменша гідратна оболонка, яка охоплює всі функціональні групи молекули орнідазолу, складається з 10 молекул води (загальна енергія взаємодії дорівнює –46.05 ккал/моль).



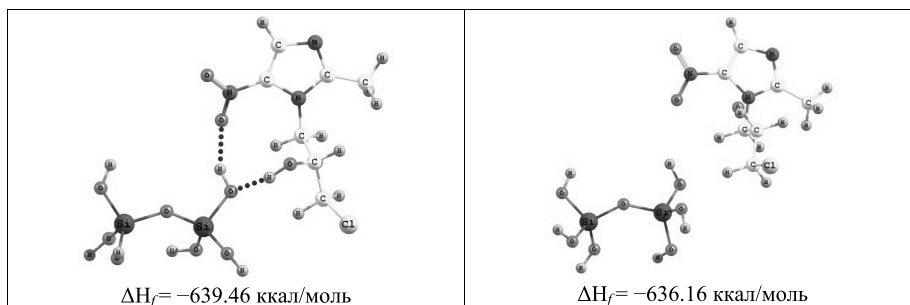
**Рис. 1.** Просторова будова та ентальпія утворення молекул орнідазолу, води та олігомерів ортосилікатної кислоти



**Рис. 2.** Просторова будова та ентальпія утворення молекул орнідазолу в комплексах з однією та 10 молекулами води



**Рис. 3.** Просторова будова та ентальпія утворення ізомерних комплексів молекул орнідазолу з молекулою ортосилікатної кислоти



**Рис. 4.** Просторова будова та ентальпія утворення ізомерних комплексів молекул орнідазолу з молекулою диортосилікатної кислоти

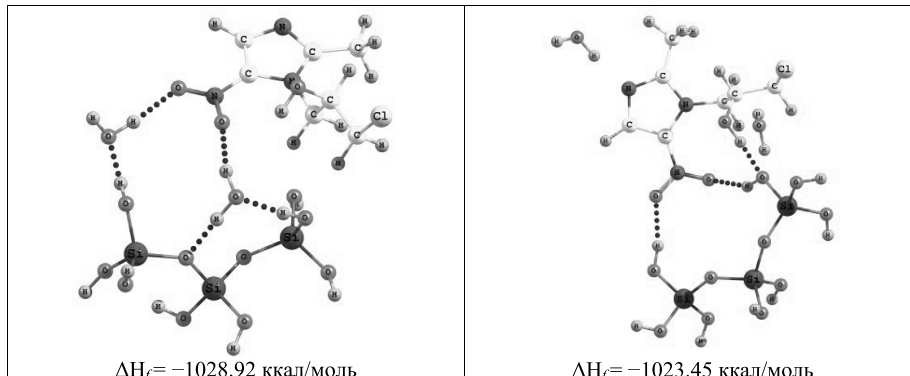
З даних, наведених на рис. 3, випливає, що силанольна група молекули ортосилікатної кислоти найбільш міцно зв'язується з нітрогрупою молекули орнідазолу (енергія взаємодії становить  $-13.99$  ккал/моль); інші функціональні групи реагують істотно слабкіше.

На рис. 4 наведено структури двох ізомерів адсорбційного комплексу молекули орнідазолу з диортосилікатною кислотою. З наведених даних випливає, що силанольна група молекули диортосилікатної кислоти міцно зв'язується одночасно з нітрогрупою та спиртовою групою молекули орнідазолу (енергія взаємодії становить  $-20.93$  ккал/моль); якщо ж спиртова група виведена з контакту з силанольною групою – енергія взаємодії становить лише  $-17.23$  ккал/моль.

опосередковано через молекули води (енергія взаємодії становить  $-146.14$  ккал/моль), ніж та, де молекули води розташовані на периферії молекули орнідазолу (енергія взаємодії становить лише  $-140.67$  ккал/моль). Отже, надлишок води має вимивати молекули орнідазолу, адсорбовані на поверхні кремнезему.

### Висновки

Аналіз результатів квантово-хімічних розрахунків свідчить, що утворення адсорбційних комплексів молекул орнідазолу на поверхні високодисперсного кремнезему відбувається завдяки утворенню водневих зв'язків між поверхневими силанольними групами та функціо-



**Рис. 5.** Просторова будова та ентальпія утворення ізомерних дигідратних комплексів молекул орнідазолу з молекулою триортосилікатної кислоти

На рис. 5 наведено структури двох ізомерів адсорбційного комплексу молекули орнідазолу з двома молекулами води та триортосилікатною кислотою. Наведені результати розрахунку свідчать, що енергетично більш вигідною є структура, де силанольні групи молекули триортосилікатної кислоти зв'язуються з нітрогрупою та спиртовою групою молекули орнідазолу

нальними групами орнідазолу – переважно нітрогрупою та спиртовою групою. Безпосередній контакт молекули орнідазолу з поверхнею кремнезему є енергетично менш вигідним, ніж опосередкований молекулами води. Це означає, що надлишок води має поступово вимивати молекули орнідазолу, адсорбовані на поверхні кремнезему.

### Список літератури

1. Stewart J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods. I. Method / J. J. P. Stewart // J. Comput. Chem. – 1989. – Vol. 10, no. 2. – P. 209–220.
2. Stewart J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods. II. Applications / J. J. P. Stewart // J. Comput. Chem. – 1989. – Vol. 10, no. 2. – P. 221–264.
3. Schmidt M. W. General atomic and molecular electronic-structure system: Review / M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz [et al.] // J. Comput. Chem. – 1993. – Vol. 14, no. 11. – P. 1347–1363.

A. Grebenyuk, A. Golub

## QUANTUM-CHEMICAL MODELLING OF ORNIDAZOLE SOLVATION AND ADSORPTION ON THE SILICA SURFACE

*The ability of water and aqueous solutions to washout ornidazole adsorbed on the surface of fine silica, which ability was found experimentally, was investigated by theoretical modelling with the semiempirical quantum chemical method PM3 in a cluster approximation. Ornidazole is proven to bind to the silanol groups of the surface by hydrogen bonds through the nitro group and through other polar groups of the ornidazole molecule. It was found out that water molecules destroy the adsorption complex of ornidazole on the surface of silica by embedding between hydroxyl groups of the surface and active centers of the drug molecule. The hydrated complex formed in such a way is more stable than a complex in which direct interaction of the adsorbed molecule with the surface is present, and water molecules form weak links with this molecule and are displaced further away from the surface. Thus, solvated ornidazole is transferred from the surface of silica to a solution where it can realize antimicrobial action inherent thereof.*

**Keywords:** ornidazole, silica, adsorption, quantum chemistry, PM3 method.

Матеріал надійшов 14.09.2017

УДК 539.2

S. Repetsky, I. Vyshyvana, R. Melnyk

## INFLUENCE OF ADSORBED POTASSIUM ATOMS ON THE ENERGY SPECTRUM OF GRAPHENE

*The paper studies the influence of adsorbed impurities, namely potassium atoms, on the energy spectrum of electrons in graphene. The electron states of the system are described in the frame of the self-consistent multiband strong-coupling model. It is shown that, at the ordered arrangement of potassium atoms corresponding to a minimum of the free energy, the gap arises in the energy spectrum of graphene. It is established that, at the potassium concentration such that the unit cell includes two carbon atoms and one potassium atom, the latter being placed on the graphene surface above a carbon atom at a distance of 0.286 nm, the energy gap is equal to  $\sim 0.25$  eV. Such situation is realized if graphene is placed on a potassium support.*

**Keywords:** Green's function, mass operator, vertex part of the mass operator, electron-electron interaction, energy gap.

### Introduction

One of the ways of the targeted change in the properties of graphene with the purpose to apply it in nanoelectronics is the introduction of impurities of different elements. The presence of impurities can cause a change in the symmetry of a crystal lattice and the appearance of additional energy gaps, whose

widths depend on the types of impurities and their concentrations. The studies showed that substitutional impurities and adsorbed atoms differently affect the energy spectrum of electrons in graphene [1–3]. In work [1] the electron structures of an isolated graphene monolayer, a double layer of graphene, three-layer graphene, and graphene grown on ultrathin layers of hexagonal boron nitride (h-BN)