

УДК 541.138

Б. А. СЕРІКБАЕВ, А. БАЕШОВ,  
М. ЖҰРЫНОВ, Қ. И. ТҮСІПБЕКОВ, И. ТҮСІПБЕКОВ

## ПИПЕРИДИН-4-ОН МОЛЕКУЛАСЫНЫҢ ЭЛЕКТРОНДЫҚ ҚҰРЫЛЫСЫН ЕСЕПТЕУ

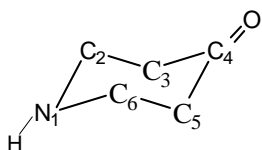
Пиперидин-4-он молекуласының электрондық құрылысы әртүрлі квантты химиялық әдістерімен есептеліп, алынған нәтижелерді өзара салыстыру арқылы оларды қай мақсатта қолдануға болатыны анықталды.

Пиперидин-4-он және оның метил орынбасқан туындылары негізінде көптеген физиологиялық әсері бар дәрі-дәрмектер синтезделеді. Химиялық қосылыстардың физикалық және химиялық қасиеттерін, реакцияға қабілеттіліктерін олардың электрондық құрылысы анықтайды.

Қосылыстардың кеңістіктік құрылысын қажетті жаққа қарай бағыттап синтездеу үшін де олардың электрондық құрылысының мәліметтері қажет. Химиялық қосылыстардың, молекулалардың электрондық құрылысын анықтауда жартылай эмпирикалық квантты химиялық әдістер көптеп қолданылады [1,2].

Біз бұл жұмысымызда пиперидин-4-он молекуласының электрондық құрылысын квантты химиялық ППДП/2, МЧПДП/3 және МПДП әдістерімен есептеп, алынған нәтижелерді өзара салыстырып, оларды қай мақсатта қолдануға болатынына тоқталамыз.

Азотқұрамды гетероциклды қосылыстарға жататын пиперидин-4-он молекуласы циклогексан туындылары сияқты, әртүрлі пішінде болатыны және олардың ішінде «кресло» пішіні ең орнықты екендігі белгілі [3,4]. Есептеуге алынған пиперидин-4-он молекуласының пішіні 1-суретте кескінделген.



1-сурет. Пиперидин-4-он молекуласының кескіні

Пиперидин-4-он молекуласының электрондық құрылысын сипаттайтын, есептелген квантты химиялық шамалардың мәндері 1-кестеде келтірілген.

Квантты химиялық есептеу әдістерінің көпшілігінде (оның ішінде, біз қолданған әдістерде де) валентті жуықтау қолданылады. Молекуланы құрайтын атомдардың ядролары мен толған қабаттың электрондары атом өзегін құрайды да есептеуге тек валентті электрондар мен валентті атомдық орбитальдар қолданылады. Сонда молекуланың толық энергиясы келесі қосылғыштармен анықталынады:

$$E_t = \sum_{i=1}^n E_{K_i} + \sum_{i=1}^n V_{\theta\theta} + \sum_{i,j}^n V_{\theta\theta,ij} + \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} V_{\theta\lambda,\theta\sigma}$$

1-кесте. Пиперидин-4-он молекуласының квантты химиялық есептеулерінің негізгі нәтижелері

Есептелген квантты химиялық шамалар	Әдістердің түрлері		
	ППДП/2	МЧПДП/3	МПДП
Толық энергия $E_t$ , эВ	-2885,1418	-1271,0907	-1296,6138
Түзілу жылуы $\Delta H_f$ , ккал/моль	-1978,5554	-40,30	-39,73
Дипольдық момент $m, D$	3,21	2,89	1,89
$E_{\text{жтмо}}$ , эВ	-12,37	-9,35	-10,32
$E_{\text{тбмо}}$ , эВ	3,66	1,10	0,62

Тендеудегі бірінші мүше – валентті электрондардың, атомдар өзектері мен басқа электрондардың өрісіндегі кинетикалық энергияларының қосындысы; екінші мүше – қарастырылатын электрондардың атом өзектерімен өзара әрекеттесу энергияларының қосындысы; үшінші және төртінші – сәйкесінше электрондардың және атом өзектерінің өзара әрекеттесу энергияларының қосындысы.

Есептелген молекуланың толық энергиясын, басқа молекулалармен өзара әрекеттесу энергиясын немесе реакцияның жылу эффектіні анықтағанда пайдаланады.

Квантты химиялық әдістер молекуланың байланыс ұзындықтарын және байланысаралық бұрыштарын жоғары дәлдікпен анықтауға қабілетті. 2-кестеде пиперидин-4-он молекуласындағы байланыс ұзындықтарының есептелген мәндері келтірілген.

2-кестедегі есептеумен табылған байланыс ұзындықтарының мәндері экспериментальдық мәліметтермен жақсы сәйкестікте екені байқалады.

Молекулалардың электрлік қасиеттерін анықтайтын маңызды физикалық және химиялық шамалар – молекуланың дипольдық моментінің шамасы мен атомдардағы зарядтардың таралымы. Есептелген пиперидин-4-он молекуласының дипольдық моментінің мәні (1-кесте) көптеген альдегидтер мен кетондардың дипольдық моменттері мәндерімен шамалас [4]. Атомдардағы зарядтардың таралымы (электрондық үлеспен) 3-кестеде келтірілген.

Жұмыста қолданылған үш түрлі квантты химиялық (ППДП/2, МЧПДП/3 және МПДП) әдістерімен есептелген заряд шамалары әр түрлі болғанымен, олардың өзгеру сипатының біркелкілігі байқалады. Теріс заряд-

2-кесте. Пиперидин-4-он молекуласындағы есептелген байланыс ұзындықтары

Молекуладағы байланыс түрі	Байланыс ұзындықтары, нм		
	ППДП/2	МЧПДП/3	ППДП
C – C	0,146	0,153	0,154
C = O	0,128	0,120	0,122
C – N	0,143	0,145	0,149
C – H	0,113	0,112	0,111
N – H	0,107	0,103	0,101

3-кесте. Пиперидин-4-он молекуласындағы атомдар зарядтары (электрондық үлеспен)

Атомның реті	Әдістердің түрлері		
	ППДП/2	МЧПДП/3	ППДП
N <sub>1</sub>	-0,173	-0,181	-0,335
C <sub>2</sub>	0,146	0,193	0,098
C <sub>5</sub>	0,146	0,193	0,098
C <sub>4</sub>	0,282	0,552	0,209
C <sub>3</sub>	-0,045	-0,079	-0,083
C <sub>6</sub>	-0,045	-0,079	-0,083
O <sub>7</sub>	-0,342	-0,484	-0,270

4-кесте. Пиперидин-4-он молекуласының МО энергиялары (эВ)

МО реті	МО энергиялары, эВ		
	ППДП/2	МЧПДП/3	ППДП
1	-54,81	-37,49	-44,10
2	-43,09	-31,31	-39,56
3	-40,38	-30,68	-33,86
4	-36,49	-26,95	-31,67
5	-31,48	-22,63	-24,98
6	-30,81	-21,47	-24,10
7	-29,58	-18,82	-20,45
8	-25,18	-16,92	-17,38
9	-24,54	-15,63	-16,36
10	-22,07	-14,98	-16,24
11	-21,23	-14,28	-15,84
12	-20,19	-14,26	-15,53
13	-19,10	-13,35	-14,87
14	-17,28	-12,98	-14,07
15	-16,59	-12,27	-13,54
16	-15,50	-12,22	-13,46
17	-15,26	-11,45	-13,37
18	-14,99	-10,97	-13,11
19	-12,74	-9,51	-10,66
20	-12,37	-9,35	-10,32
21	3,66	1,10	0,62
22	6,27	1,46	2,69

тар негізінен азот (N<sub>1</sub>) және оттегі (O<sub>7</sub>) атомдарында шоғырланған, ал оң зарядтар - C<sub>2</sub>, C<sub>5</sub> және C<sub>4</sub> атомдарында. МЧПДП/3 әдісі карбонил тобының поляризациялану шамасының көбірек екендігін көрсетеді. Азот атомымен байланысқан көміртегі атомдары да оң зарядталған. Сутегі атомдарындағы заряд шамалары өте аз болғандықтан, олардың мәндерін келтірмедік.

Заряд шамалары қарастырылған қосылыстың қаты-

суымен жүретін химиялық немесе электрлік химиялық реакцияларда нуклеофильді немесе электрофильді реагенттердің шабуыл бағыттарын сапалы түрде анықтауға пайдаланылады.

Квантты химиялық есептеу әдістері молекулалық орбитальдар теориясына [1,2,4] негізделеді. Квантты химиялық есептеулерді жүргізіп, молекулалық жүйенің молекулалық орбитальдар жиынын, олардың атомдық орбитальдар құрамын және молекулалық орбитальдар энергияларын ала аламыз. Пиперидин-4-он молекуласының молекулалық орбитальдар энергияларының мәндері 4-кестеде берілген.

Молекулалық орбитальдар (МО) энергиясы қосылғандағы электрондық өтулер кезіндегі молекулалық спектрлерімен салыстырылады.

Әдістердің нәтижелерінің өзгеру заңдылықтары бірдей, дегенмен, МЧПДП/3 әдісі эксперименттік жолмен алынған мәліметтерге жақындау мәлімет беретіні көрсетілді.

Кез келген химиялық реакция реагенттер арасында электрон алмасуы нәтижесінде жүретіні белгілі. Химиялық реакцияның жүру ерекшеліктерін қарастырылғанда маңызды мәліметтерді ең жоғарғы толған молекулалық орбитальдың (ЖТМО) және ең төменгі бос молекулалық орбитальдың (ТБМО) энергияларының мәндері мен МО атомдық құрамдары береді. Молекула электрон берген жағдайда, ол ЖТМО-дан кетеді. Қарама-қарсы таңбамен алынған ЖТМО энергиясы, молекуланың иондалу энергиясын береді және оның мәні молекуланың тотығуға қабілетін көрсетеді.

Ең төменгі ТБМО энергиясы молекуланың электронтартқыштығымен салыстырылады және ол қосылыстың тотықсыздану қасиетін көрсетеді.

Қорыта айтқанда, квантты химиялық есептеулер молекуланың электрондық құрылысының ерекшеліктерін сипаттауға мүмкіншілік береді.

#### ӘДЕБИЕТТ

1. Жидомиров Г.М., Багатурьянц А.А., Абронин А.А. Прикладная квантовая химия. М.: Химия, 1979. 295 с.
2. Кларк Т. Компьютерная химия. М.: Мир, 1990. 381 с.
3. Потанов В.М. Стереохимия. М.: Химия, 1988. 463 с.
4. Минкин В.М., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. М.: Высшая школа, 1979. 407 с.

#### Резюме

Методами квантовой химии рассчитано электронное строение молекулы пиперидин-4-она и обсуждены результаты.

ДГП «ИОКЭ» им. Д.В. Сокольского;  
МКТУ им. Х.А. Ясауи, г.Туркестан Поступила 03.02.2006 г.