

Б. А. СЕРИКБАЕВ, А. БАЕШОВ, М. ЖУРИНОВ, К. И. ТУСИПБЕКОВ, И. ТУСИПБЕКОВ

СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ ПИПЕРИДИН-4-ОНА И 1-МЕТИЛПИПЕРИДИН-4-ОНА

Полуэмпирическими квантовохимическими методами ППДП/2, МЧПДП/3 и МПДП рассчитаны электронные строения молекул пиперидин-4-она (**I**) и 1-метил пиперидин-4-она (**II**). Изучено влияние на квантовохимические параметры замены атома водорода у атома азота на метильную группу. Результаты расчетов могут быть использованы для установления механизма электродных реакций, протекающих с участием рассматриваемых пиперидонов.

Направление и эффективность электродных процессов во многом определяются превращениями интермедиатов – органических радикалов ион-радикалов, образующихся на электродах. Поэтому исследование свойств интермедиатов всеми доступными методами важно как для понимания механизма электродных процессов, так и для осуществления электрохимического синтеза органических соединений. Для этих целей

наряду с инструментальными методами [1, 2] широко начали применяться и методы квантовохимических расчетов [3, 4].

В работе полуэмпирическими квантовохимическими методами ППДП/2, МЧПДП/3 и МПДП [4] рассчитаны электронные строения молекул пиперидин-4-она (**I**) и 1-метил пиперидин-4-она (**II**) и проведен сравнительный анализ их результатов. Изучено влияние на квантовохимические

Электронные строения молекул пиперидон-4-она (**I**) и 1-метилпиперидин-4-она (**II**).

Рассчитанные величины	ППДП/2		МЧПДП/3		МПДП	
	I	II	I	II	I	II
Полная энергия, эВ	-1978,6730	-2214,6982	-1270,6586	-1426,3500	-1296,4191	-1452,3887
Теплота образования ΔH_f , ккал/моль	-2887,85	-3385,6712	-30,33	-13,78	-33,24	-26,96
Дипольный момент μ (Д)	3,00	3,66	2,80	2,78	2,12	2,57
$E_{\text{ВЗМО}}$, эВ	-12,06	-11,91	-9,39	-8,76	-10,45	-9,66
$E_{\text{НСМО}}$, эВ	3,84	3,87	1,14	0,69	0,78	0,88
$q_{C_4}(\bar{e})$	0,303	0,301	0,550	0,551	0,206	0,212
$q_o(\bar{e})$	-0,372	-0,373	-0,483	-0,484	-0,275	-0,280
$q_n(\bar{e})$	-0,168	-0,172	-0,167	-0,197	-0,302	-0,488
$r_{C=0}$, нм	0,128	0,128	0,120	0,120	0,122	0,122
$q_{C_M}(\bar{e})$	-	0,118	-	0,212	-	0,226

параметры замены атома водорода у атома азота на метильную группу.

В таблице приведены основные результаты расчетов электронного строения молекул пиперидин-4-она и 1-метилпиперидин-4-она.

Из таблицы следует, что замена атома водорода на метильную группу у атома азота приводит к некоторому увеличению отрицательного заряда атома азота в цикле и почти не влияет на заряды атомов карбонильной группы. Наблюдается также постоянство длины карбонильной связи при переходе от исходной молекулы пиперидин-4-она к 1-метилпиперидин-4-ону.

Результаты расчетов, полученные всеми тремя использованными методами, показали, что при переходе от **I** к **II** уровень энергий верхней занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) повышается на незначительную величину. Так как энергия ВЗМО, взятая с обратным знаком, соответствует энергии ионизации молекулы, то это значит, что наличие метильной группы у атома азота указывает на более легкое окисление молекул 1-метилпиперидин-4-она.

Анализ структуры ВЗМО молекулы **I** показывает, что она обусловлена $2p_z$ – (АО) атомов карбонильной группы, атомов углерода, связанных с этой группой (т.е. атомы C_3, C_4, C_5 и O_7) и имеет π^* -разрыхляющий характер. Замена атома водорода у азота в положении 1 на метильную группу приводит к изменению структуры ВЗМО, и она определяется атомными орбиталами (АО) азота в молекуле **II**. В качестве примера, предлагаются результаты расчетов структуры молекул **I** и **II**, полученных методом МЧПДП/3:

$$\Psi_{(\text{ВЗМО})} = -0,339(2p_z C_3) + 0,338(2p_z C_4) - \\ -0,338(2p_z C_5) - 0,573(2p_z O_7), \quad (\text{I})$$

$$\Psi_{(\text{ВЗМО})} = -0,653(2p_x N) - 0,460(2p_x N). \quad (\text{II})$$

Результаты расчетов другими методами структур ВЗМО рассматриваемых молекул такие же, какие получены методом МЧПДП/3, но с некоторыми иными значениями коэффициентов атомных орбиталей (АО).

Анализ и сравнение структур ВЗМО молекул **I** и **II** приводят к мысли, что характер и механизм окисления этих соединений разные и метилирование приводит к более легкому окислению молекул 1-метилпиперидин-4-она.

Известно, что при восстановлении органических веществ происходит переход электрона на нижнюю свободную молекулярную орбиталь (НСМО) и, таким образом, структура (НСМО) определяет все изменения, которые происходят с молекулой при ее электрохимическом восстановлении [5].

Анализ результатов расчетов всех трех методов показывает, что НСМО молекул **I** и **II** целиком определяется (АО) карбонильной группы и имеет разрыхляющий характер. В итоге реакции электрохимического восстановления электрон переходит на (НСМО) молекул, который приводит к ослаблению карбонильной связи. Приводим волновую функцию (НСМО) молекул **I** и **II**, рассчитанную методом МПДП:

$$\Psi_{(\text{НСМО})} = 0,565(2p_x C_4) - 0,521(2p_y C_4) - \\ -0,425(2p_x O_7) + 0,397(2p_y O_7) \quad (\text{I})$$

$$\Psi_{(HCMO)} = 0,564(2p_x C_4) + 0,526(2p_y C_4) + \\ + 0,421(2p_x O_7) - 0,396(2p_y O_7) \quad (\text{III})$$

Известно, что карбонилсодержащие соединения восстанавливаются либо присоединением электрона, образуя анион-радикал, либо сначала присоединяют протон с последующей электрохимической стадией, с принятием электронов [6, 7].

Нами были рассчитаны всеми тремя методами анион-радикалы молекул I и II, а также протонированные комплексы по кислороду молекул I и II.

Предварительные расчеты показали, что присоединение электрона требует энергию и в результате этого процесса уровни энергии молекул дестабилизируются, а в случаях предварительной протонизации молекул уровни энергии молекул стабилизируются. Это соответствует экспериментальным данным, которые показали, что карбонильные соединения в протонодонорных средах восстанавливаются легче и их потенциалы полуволн восстановления смещаются в положительную область. Более подробно результаты расчетов промежуточных продуктов восстановления этих соединений будут обсуждены в отдельной статье.

Были рассчитаны электронные строения вторичных спиртов, образующихся в результате реакции электрохимического восстановления, а также энталпии их образования по значениюм полных энергий реагентов реакций

$$\Delta E = E(R) + E(H_2) - E(RH_2).$$

Результаты расчетов энталпии образования приведены в табл. 2.

Таблица 2. Энталпия образования пиперидолов

Соединения	Энталпия образования, кДж/моль		
	ППДП/2	МЧПДП/3	МПДП
I	541	42	58
II	543	41	55

Значения энталпии образования вторичных спиртов по методу ППДП/2 очень высоки, что является недостатком параметризации этого метода. Наличие метильной группы у атома азота молекулы пиперидин-4-она почти не влияет на энталпию образования продукта реакции электрохимического восстановления.

Таким образом, квантовохимические расчеты молекул пиперидин-4-она и 1-метилпиперидин-4-она и результаты расчетов позволяют объяснить их дальнейшее поведение при условиях участия в электрохимических реакциях.

ЛИТЕРАТУРА

- Лунд Х., Даасбъерг К., Очагалини, Петерсен О.У. // Электрохимия. 1995. Т. 31. 939 с.
- Походенко В.Д., Кошечко В.Г., Титов В.Е., Седнев Д.В. // Теоретическая и экспериментальная химия. 1992. Т. 28. С. 97.
- Мендкович А.С., Гультай В.П. Теоретические основы химии органических анион-радикалов. М.: Наука, 1990. 151 с.
- Кларк Т. Компьютерная химия. М.: Мир, 1990. 381 с.
- Органическая электрохимия / Под ред. М. Бейзера и Х. Лунда. М.: Химия, 1988. Кн. 1. 469 с.
- Павлов В.Н., Фиошин М.Я. Электросинтез органических соединений. М.: Наука, 1971. 141 с.
- Томилов А.П., Фиошин М.Я., Смирнов К.А. Электрохимический синтез органических соединений. Л.: Химия, 1976.

Резюме

Пиперидин-4-он және 1-метилпиперидин-4-он молекулаларының электрондық құрылыштарын квантты-химиялық ППДП/2, МЧПДП/3 және МПДП әдістерімен есептеу нәтижелері көлтірілген. Зерттеу барысында, пиперидендердің салыстырмалы түріндегі электрохимиялық реакцияларға түсі мүмкіндіктері саралған.

¹Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского МОН РК, г. Алматы;

²МКТУ им. Х. А. Ясави, г. Туркестан

Поступила 10.04.06г.