

Б. А. СЕРИКБАЕВ, А. БАЕШОВ, М. ЖУРЫНОВ, Қ. И. ТУСПИБЕКОВ, И. ТУСПИБЕКОВ

1-МЕТИЛПИПЕРИДИН-4-ОН МОЛЕКУЛАСЫНЫң ЭЛЕКТРОНДЫҚ ҚҰРЫЛЫСЫН ЕСЕПТЕУ

1-метилпиперидин-4-он молекуласының электрондық құрылышы әртүрлі квантты химиялық әдістерімен есептеліп, алынған нәтижелерді өзара салыстыру арқылы, оларды қай мақсатта қолдануга болатыны анықталды.

Біз [1] жұмыста пиперидин-4-он молекуласының электрондық құрылышын есептеп, оның электрлік тотықсыздану кезіндегі кейбір ерекшеліктері туралы болжамдар мен қорытындылар жасаған болатынбыз.

Дегенмен, азот құрамдаст гетероциклды кетондардың биологиялық активті заттар синтездеу урдісінде, оның негізінен метил орынбасақтан туындылары маңызды роль атқаратыны белгілі [2]. Сондықтан біз 1-метил пиперидин-4-он (1-МП-4-он) молекуласының электрондық құрылышын квантты химиялық ПДП/2, МЧПДП/3 және МПДП әдістерімен есептедік [3,4]. Азот атомындағы метил тобы молекула жазықтығына не аксиал, не экваториал бағыттарда орналасуы мүмкін. Ғылыми әдебиеттерден [5] орынбасарлардың молекула жазықтығына экваториал бағдарланып орналасуы тиімдірек екендігі белгілі.

1-метил пиперидин-4-он молекуласындағы азот атомының метил тобының экваториал орналаскан конформациясы, оның аксиал орналасқанына қарағанда, МЧПДП/3 әдісімен есептелген нәтижесі 3,2 қДж/моль шамасына орынқытырақ екендігін көрсетті. Сондыктан біз кейінгі есептеулердің бәрінде метил тобының молекула жазықтығына экваториал орналаскан конформациясын алдық.

Жартылайэмпирикалық ПДП/2, МЧПДП/3 және МПДП әдістерін колданып есептелген 1-МП-4-он молекуласының электрондық құрылышының негізгі нәтижелері 1-кестеде келтірілген.

1-кестеде 1-МП-4-он молекуласының толық энергиясы (E_T), түзілу жылуы (DH_f), дипольдық моменті (m), ең жоғарғы толған молекулалық орбитальдың ($E_{жтмо}$) және ең төмөнгі бос молекулалық орбитальдың ($E_{тбмо}$) энергия мәндері, заряд-

1-кесте. 1-метил пиперидин-4-он молекуласының электрондық құрылышының негізгі нәтижелері

Есептеген шамалар	Колданылған әдіс түрлері		
	ППДП/2	МЧПДП/3	МПДП
Толық энергия E_T (эВ)	-2214,6982	-1426,3500	-1452,3887
Тұзілу жылуы DH_f ккал/моль	-3385,6712	-13,78	-26,96
Дипольдық момент m (D)	3,66	2,78	2,57
$E_{\text{ЖТМО}}$ (эВ)	-11,91	-8,76	-9,66
$E_{\text{ТБМО}}$ (эВ)	3,87	0,69	0,88
$q_{C_4} (\bar{e})$	0,301	0,551	0,212
$q_O (\bar{e})$	-0,373	-0,484	-0,280
$q_N (\bar{e})$	-0,172	-0,197	-0,488
$q_{C_M} (\bar{e})$	0,118	0,212	0,226
$\gamma_{C=0}$ (нм)	0,128	0,120	0,122

тардың ең көп шоғырланған атомдары мен заряд мәндері (q_{C_4} , q_O , q_N , q_{C_M} , соңғы метил тобындағы көміртегі атомы) және карбонил тобындағы химиялық байланыстың ұзындығы көтірілген. Карбонил тобындағы көміртегі-оттегі байланысы ұзындығы туралы алда тоқталатын боламыз.

Есептеу нәтижелері мәндерінің әртүрлілігі, әрбір квантты химиялық әдістің жуықтау түрлерінің, параметрлену жолдарының әртүрлілігінде.

Кестеден есептеген квантты химиялық шамалардың өзгеру сипаты бірдей екендігі көрінеді. Дипольдық моменттің шамасында, атомдардағы заряд тығыздығының тараптуындағы айырмашылыктар шамалы. Дегенмен, ППДП/2 әдісімен есептеген молекуланың толық энергиясы, молекулалық орбитальдар энергиялары, тұзілу жылуы мәндерінің ете үлкен ауыткулары бұл әдістің параметрлену негізінде. Әдіс атомдардағы заряд тығыздығын дұрыс беруге негізделген және жоғарыда көтірілген квантты химиялық шамаларды дұрыс берे алмайтындығы [3, 6] зерттеулерде айтылған.

Химиялық қосылыстың кез келген химиялық реакцияға, оның ішінде тотығу-тотықсыздану реакциясина қабілеттілігін, молекуланың шекаралық молекулалық орбитальдардың энергиясы және молекулалық орбитальдардың атомдық құрамы анықтайтыны белгілі [6].

Колданылған әдістермен анықталған 1-МП-4-он молекуласының ең ЖТМО толқындық функциясын және оның атомдық орбиталының құрамын көтірейік:

ППДП/2 әдісі бойынша:

$$Y_{\text{(ЖТМО)}} = -0,527(2p_x N) + 0,396(2p_y N)$$

МЧПДП/3 әдісі бойынша:

$$Y_{\text{(ЖТМО)}} = -0,653(2p_x N) - 0,460(2p_y N)$$

МПДП әдісі бойынша:

$$Y_{\text{(ЖТМО)}} = -0,687(2p_x N) - 0,455(2p_y N)$$

Колданылған үш әдістің барлығы да 1-МП-4-он молекуласының ең ЖТМО, молекуладағы азот атомының атомдық орбитальдарымен анықталатынын және бұл молекулалық орбитальда, негізінен, азот атомының белінбеген электрондық жұбы орналасатынын көрсетті. Яғни, қосылыс химиялық тотығу немесе электрлік тотығу реакциясы кезінде электрон осы молекулалық орбитальдан кетеді де, нәтижесінде молекула құрылымдық өзгеріске ұшырамайды деген болжам жасауға болады.

Қарастырылған молекуланың ең ТБМО толқындық функциясы мен оның атомдық орбитальдық құрамы төмендегідей.

ППДП әдісі бойынша:

$$Y_{\text{(ТБМО)}} = -0,332(2p_x C_4) + 0,544(2p_y C_4) + 0,231(2p_x O_2) - 0,408(2p_y O_2)$$

МЧПДП/3 әдісі бойынша:

$$Y_{\text{(ТБМО)}} = 0,486(2p_x C_4) - 0,504(2p_y C_4) - 0,287(2p_x O_2) + 0,356(2p_y O_2)$$

МПДП әдісі бойынша:

$$Y_{\text{(ТБМО)}} = 0,564(2p_x C_4) + 0,526(2p_y C_4) + 0,421(2p_x O_2) - 0,396(2p_y O_2)$$

Есептеулер 1-метил пиперидин-4-он молекула-

сының ең ТБМО карбонил тобы атомдарының атомдық орбитальдарымен анықталатынын және бұл молекулалық орбитальдың p^* босандататын сипатта екендігін көрсетті. Аталған қосылыс химиялық немесе электрлік химиялық тотықсызданғанда электрон осы молекулалық орбитальға келіп орналасады, нәтижесінде C=O байланысы ұзарып босандайды. Шын мәнісінде, электрлік тотықсыздану реакциялары өнімдері, 1-МП-4-он анион-радикалының және дианионын есептеулер көміртегі-оттегі байланысының алғашқы молекуламен салыстырғанда ұзындығы сәйкесінше, шамамен 2-3%-ға (AP) және 4-5% (ДА) арта-тынын көрсетті. Сонымен бірге, ТБМО атомдық құрамын талдаулар, бұл молекулалық орбитальдағы электронның карбонил тобындағы көміртегі атомының айналасында болу ықтималдығы жоғары екендігін көрсетті (Молекулалық орбитальдағы атомдық орбиталь коэффициенттерін салыстырыныз). Осының нәтижесінде, карбонил тобындағы көміртегі атомы протонның шабуылына ұшырайтын жаңа активті центр болып табылады. Мұндай үрдіс қосылыстың тотықсызданып, химиялық түрленуіне жағдай жасайды. Электрлік тотықсыздану нәтижесінде спирттің түзілуі осыған күә

бола алады [7].

Сонымен, 1-метил пиперидин-4-он молекуласының электрондық құрылышын квантты химия-лық есептеулер, оның химиялық түрленулерінің ерекшеліктерін түсіндіруге мүмкіншілік береді.

ӘДЕБИЕТ

1. Серікбаев Б.А., Баешов А., Жұрынов М., Тусінбеков К.И., Тусінбеков И. Пиперидон-4-он молекуласының электрондық құрылышын есептеу // КР ყFA Хабар-лары. Химия сериясы. 2006. № 3.
 2. Простаков Н.С., Гайворонская Л.А. g-пиперидоны в органическом синтезе // Успехи химии. 1978. Т. 67. С. 859.
 3. Жидомиров Г.М., Багатурьянц А.А., Абронин А.А. Прикладная квантовая химия. М.: Химия. 1979. 295 с.
 4. Кларк Т. Компьютерная химия. М.: Мир, 1990. 381 с.
 5. Потапов В.М. Стереохимия. М.: Химия, 1988. 463 с.
 6. Минкин В.М., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. М.: Высшая школа, 1979. 407 с.
 7. Органическая электрохимия. В 2 кн. / Под ред. М. Гейзера, Х. Лунда. М.: Химия, 1988.
- ¹ДГП «НОКЭ» им. Д. В. Сокольского;
²МКТУ им. Х. А. Ясауи,
г. Туркестан

Поступила 10.04.06г.