

УДК 541.49

A.T. ДУЙСЕБЕКОВА

КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СВОБОДНОЙ И КООРДИНИРОВАННОЙ МОЛЕКУЛ НИКОТИНАМИДА*

Проведены квантовохимические расчеты свободной и координированной молекул никотинамида. Обсуждены энергетические, геометрические характеристики и реакционная способность молекул. Отмечено отсутствие конформационного изменения молекулы никотинамида в процессе комплексообразования.

С целью выяснения комплексообразующих свойств нами проведены квантовохимические оптимизации геометрических и энергетических параметров изолированных свободной и координированной молекул амида никотиновой кислоты (АНК) [1].

Квантовохимические расчеты молекул проведены по методу ССП МО ЛКАО на МОРАС 7 в параметризации РМ 3 с полной оптимизацией геометрических параметров.

Энергетические характеристики, оптимизированные квантовохимические значения длин, энергии связей, валентных и дизэтических углов изолированных свободной и координированной молекул АНК приведены в таблицах 1 и 2.

Сравнение значений теплоты образования, электронной энергии, энергии отталкивания ядер и полной энергии молекул показало, что при переходе от свободного к координированному состоянию молекулы АНК повышаются все значения вышеизложенных энергетических величин, что обусловлено увеличением молекулярной массы.

В то же время разница (ВЗМО – НВМО) – энергии граничных орбиталей уменьшается, что свидетельствует об уменьшении реакционной

способности координированной молекулы АНК по отношению к нуклеофильным агентам.

При переходе от свободной молекулы АНК к координированной существенно изменяется распределение зарядов на атомах за счет смещения электронной плотности к атому цинка согласно схеме (рис. 1).

Анализ длин и энергий связей показывает, что наибольшие существенные изменения наблюдаются в связях С (2) – N (1), С (6) – N (1), что связано переносом неподеленной пары электронов от атома N (1) к атому цинка. Значения связи О (9) – С (7), Н (14) – N (8) и Н (12) – С (4) изменились незначительно, тем не менее, заряды на атомах этих связей существенно различаются в процессе комплексообразования.

Сравнение значений валентных углов свидетельствует о незначительном изменении последних в процессе координирования АНК к атому цинка. Диэтические углы N (8) C (7) O (9) и C (2) N (1) C (6) изменяются на 1 градус и являются немного пониженными. Следовательно, в процессе координирования АНК не происходят конформационные изменения молекулы никотинамида Zn ← АНК.

Таблица 1. Оптимизированные значения энергетических параметров изолированных свободной и координированной молекул АНК

Наименование энергетических величин	Единица измерения	Соединения	
		свободной АНК	координированной АНК
Теплоты образования	ккал/моль	- 8,424	34,577
Электронная энергия	эВ	- 6329,944	-6669,856
Полная энергия	эВ	- 1421,155	-1448,029
Энергия отталкивания ядер	эВ	4908,789	5221,827
Потенциал ионизации	эВ	10,216	7,025
ВЗМО	эВ	-10,216	-7,025
НВМО	эВ	- 0,766	-1,315
ВЗМО – НВМО	эВ	- 9,450	-5,710

* Работа выполнена под руководством д.х.н., профессора Т.А.Азизова и к.х.н. А.Д.Дустматовой

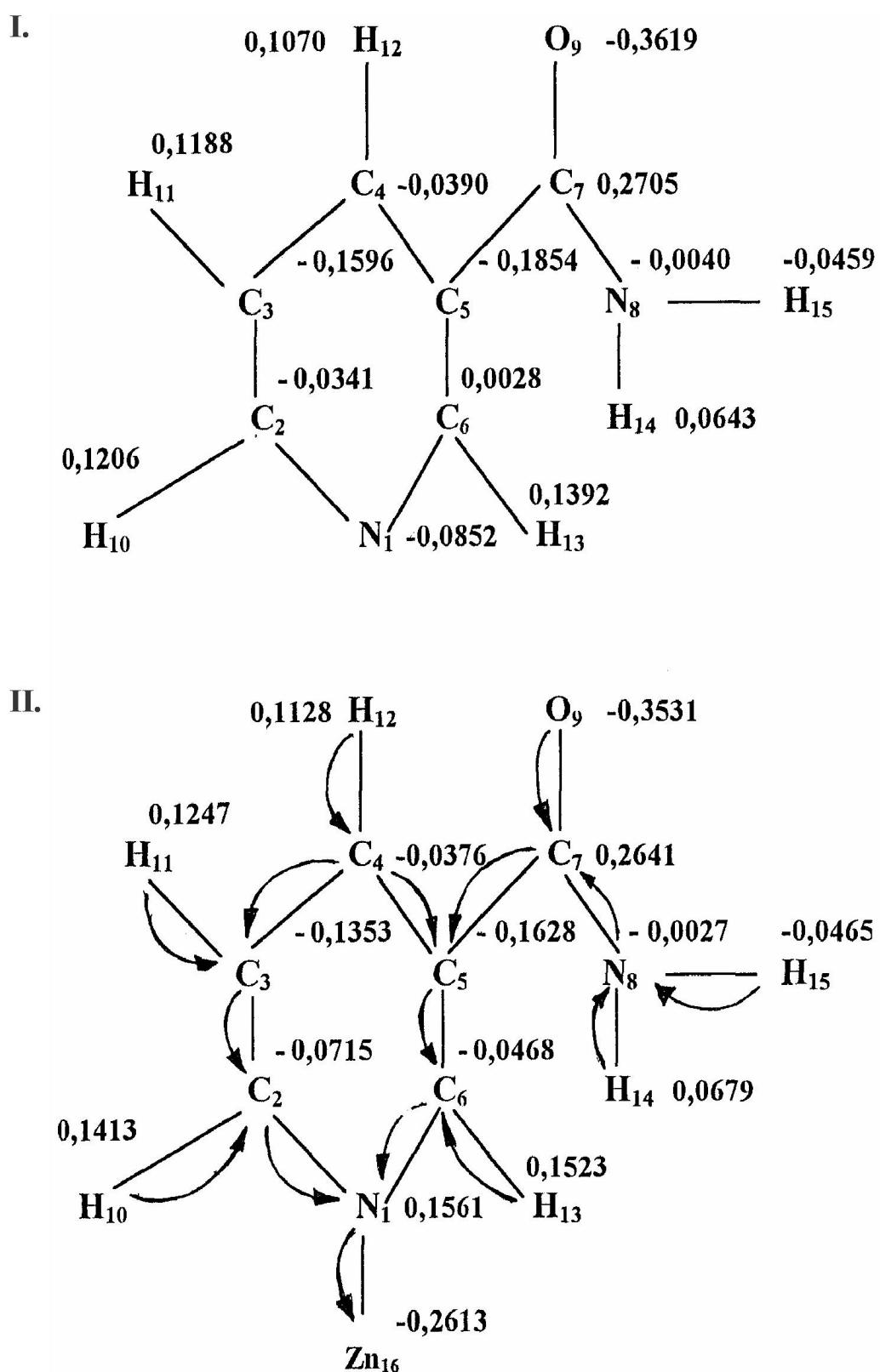


Рис. 1. Распределение зарядов на атомах молекулы никотинамида (АНК);

I – Свободная молекула АНК;
II – Координированная молекула АНК.

Таблица 2. Оптимизированные квантовохимические значения длин, энергии связей, валентных и диэдрических углов изолированной свободной и координированной молекул АНК

Связь	Энергия связей, эВ		Длина связей, Å		Связь	Валентный угол, градус		Связь	Диэдрический угол, градус	
	свободн. АНК	координ. АНК	свободн. АНК	координ. АНК		свободн. АНК	координ. АНК		свободн. АНК	координ. АНК
C (2) N (1)	-18,06	-17,60	1,3520	1,3670	C(3) C(2) N(1) C(4) C(3) C(2) C(5) C(4) C(2) C(6) N(1) C(2) C(7) C(5) C(4) N(8) C(7) O(9) C(7) H(10)C(2) H(11)C(3) H(12)C(4) H(13)C(6) H(14)N(8) H(15)N(8) Zn(16)N(1) C(6)C(5)	121,46	121,41	C(3) C(2) N(1) C(4) C(3) C(2) C(5) C(4) C(2) C(6) N(1) C(2) C(7) C(5) C(4) N(8) C(7) C(5) O(9) C(7) C(5) H(10)C(2) N(1) H(11)C(3) C(2) H(12)C(4) C(3) H(13)C(6) N(1) H(14)N(8) C(7) H(15)N(8) C(7) Zn(16)N(1)C(2) -	- 0,05	- 0,08
C (3) C (2)	-18,42	-18,47	1,3964	1,3971		119,06	119,09		0,06	- 0,10
C (4) C (3)	-18,81	-18,73	1,3891	1,3915		119,46	119,55		- 0,06	0,29
C (5) C (4)	-18,48	-18,49	1,3979	1,3987		119,94	119,74		- 0,06	0,29
C (6) N (1)	-18,08	-17,82	1,3523	1,3591		121,56	121,29		179,57	179,53
C (7) C (5)	-14,84	-14,71	1,4877	1,4901		118,07	117,98		23,73	24,49
N (8) C (7)	-15,03	-15,09	1,4198	1,4184		124,26	124,02		-160,29	-159,67
O (9) C (7)	-24,79	-24,79	1,2236	1,2233		115,84	116,06		179,90	-178,90
H(10)C(2)	-13,13	-12,91	1,0963	1,1049		120,30	120,25		179,98	179,95
H(11)C(3)	-13,25	-13,23	1,0945	1,0953		120,43	120,33		-179,67	-179,82
H(12)C(4)	-13,02	-13,01	1,0993	1,0997		116,23	116,82		-179,67	-179,92
H(13)C(6)	-13,04	-13,03	1,0985	1,0975		115,59	115,65		21,03	19,94
H(14)N(8)	-12,75	-12,76	1,9950	0,9950		113,49	113,71		154,52	154,30
H(15)N(8)	-12,66	-12,67	1,9986	0,9982		-	109,02		-	167,56
Zn(16)N(1)	-	- 4,90	-	2,0000		-	-		-	-
C(6)C(5)	18,40	-18,39	1,4012	1,4016		-	-		-	-

Таким образом, на основании квантовохимического исследования показано, что в АНК при переходе в координированное состояние существенно изменяются энергетические, геометрические характеристики и реакционная способность молекулы никотинамида. Эти данные полезны в обсуждении результатов ИК–спектров поглощения комплексных соединений АНК.

ЛИТЕРАТУРА

1. Степанов Н.Ф., Пупышев В.И. Квантовая механика молекул и квантовая химия. Изд-во МГУ. М. -1991. -383 с.

Резюме

Еркін және координацияланған никотинамид молекуласын кванттық химиялық жолымен зерттеу нәтижелері көлтірілді. Энергетикалық, геометриялық және реакцияға кірісу қасиеттері анықталды.

Summary

Are made quantum calculations of free and co-ordinated molecules nicotinamide. Power, geometrical characteristics and reactionary ability of molecules are discussed. Absence of conformational change of a molecule nicotinamide in the course of a complex formation is noted.