

УДК 530.145

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВОБОДНЫХ И КООРДИНИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ АМИДОВ И КОМПЛЕКСА АЦЕТАТА РТУТИ С ПРОПИОНАМИДОМ

А.Т. Дуйсебекова

(Международный казахско-турецкий университет им. Х.А. Ясави;  
e-mail: daknura@mail.ru)

**Квантово-химическим методом исследованы электронные структуры и реакционные способности свободных и координированных молекул амидов жирных кислот и комплекса ацетата ртути с пропионамидом. Определены геометрические и энергетические параметры. Отмечено конформационное изменение молекул амидов жирных кислот и комплекса ацетата ртути с пропионамидом в процессе комплексообразования.**

**Ключевые слова:** квантово-химическое исследование, теплота образования, верхняя занятая молекулярная орбиталь, нижняя вакантная молекулярная орбиталь, заряд атома, энергия связи.

Большой научный и практический интерес вызывают такие представители N-, O-, S-содержащих лигандов, как амиды, тиоамиды карбоновых кислот, анионы жирных и ароматических карбоновых кислот, производные этаноламинов, а также производные гуанилгидразонов, семикарбазонов и тиосемикарбазонов, которые участвуют во многих биологических, каталитических процессах и используются в качестве селективных комплексообразователей и экстрагентов металлов, а также применяются в аналитической химии, химическом производстве, медицине и сельском хозяйстве. Анализ электронной структуры, реакционной способности донорных атомов свободных и координированных молекул этих лигандов является одной из актуальных задач для понятия механизма действия этих соединений на молекулярном уровне.

Для исследования электронных свойств нами был использован полуэмпирический квантово-химический метод частичного пренебрежения двух-атомным дифференциальным перекрыванием NDDO PM3 [1, 2]. Выбор метода расчета обусловлен тем, что на данный момент PM3 является одним из наиболее точных, оптимизирован на большом числе экспериментальных данных (657 молекул, 18 параметров для каждого элемента). Заряд на атомах определялся по методу Малликена [1, 3]. Предварительные расчеты были также выполнены нами в рамках расширенного метода Хюккеля и различными полуэмпирическими методами модификаций пренебрежения дифференциальным перекрыванием (CNDO, INDO, ZINDO/1, MINDO3, MNDO). Однако эти методы, являющиеся более грубыми, не всегда выдавали даже качествен-

но верные результаты, не всегда достигалась сходимость метода. Метод NDDO AM1 показал результаты, близкие к результатам метода PM3, но для амидов и координационных соединений переходных металлов сходимость метода AM1 существенно хуже сходимости метода PM3.

Вышесказанное можно объяснить тем, что большинство квантово-химических полуэмпирических методов оптимизировано для расчетов органических углеродных соединений [4, 5]. Кроме того, известны работы по включению в базис метода PM3 *d*-орбиталей (метод PM3(tm)) [6]. Однако на данный момент в литературе нет достаточного количества расчетов, позволяющих судить о преимуществах метода PM3(tm) по отношению к методу PM3. Применение неэмпирического метода Хартри–Фока, а также методов функционала плотности связано не только с огромными затратами машинного времени расчета, но с проблемами выбора базиса, обменного и корреляционного потенциала [7].

Для адекватного рассмотрения данных расчетов электронной структуры было проведено сравнение данных PCA с данными расчетов для простейших алифатических амидов карбоновых кислот и установлено, что данные рентгеноструктурного анализа хорошо коррелируют с данными квантово-химических расчетов.

В табл. 1, 2 приведены значения экспериментально определенных PCA длин связей и валентных углов для лигандов (L = формаид, ацетаид, пропионаид) и некоторых комплексов (ML), а также относительная ошибка расхождения между данными PCA и кванто-

Таблица 1

## Сравнение основных геометрических характеристик (длина связей (Å) и валентные углы (град.)) свободной молекулы формамида

Параметр (Å)	Формамид [1]	Расчетное значение для свободного лиганда	$\Delta_L$ (%)	Ацетамид [1]	Расчетное значение для свободного лиганда	$\Delta_L$ (%)	Пропионамид [2]	Расчетное значение для свободного лиганда	$\Delta_L$ (%)
C=O	1,25	1,22	-2,4	1,24	1,23	1,2	1,25	1,23	-2,3
C-N	1,30	1,39	6,6	1,33	1,40	-5,3	1,33	1,40	5,8
C-C	-	-	-	1,51	1,50	0,4	1,48	1,52	2,7
O-C-N	121,5	117,69	-3,1	122	116,98	4,3	121,7	116,4	-4,3
O-C-C	-	-	-	121	119,07	1,6	121,7	125,4	3,0
N-C-C	-	-	-	117	118,07	-0,9	117,1	118,1	0,9

Т а б л и ц а 2  
Сравнение основных геометрических характеристик координированной молекулы ацетамида (ML)

Параметр (Å)	О-координация						N-координация			
	ML (M=Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Re <sup>2+</sup> )[3]	UO <sup>2+</sup> [4]	расчетное значение для координированного лиганда	$\Delta_{ML}, \% (M=Co^{2+}, Ni^{2+}, Re^{2+})$	$\Delta_{ML2}, \% (M=UO^{2+})$	Co <sup>3+</sup> [1]	Pt <sup>2+</sup> [5]	расчетное значение для координированного лиганда	$\Delta_{ML} (\%)$	
C=O	1,25	1,28	1,25	-0,1	2,3	1,27	1,27	1,28	0,8	
C-N	1,31	1,3	1,38	-5,3	-6,1	1,34	1,28	1,35	3,1	
C-C	1,49	1,52	1,51	-1,5	0,4	1,51	1,49	1,51	0,7	
O-C-N	122	120	116,52	4,7	3,0	122	122	127	4,1	
O-C-C	120	120	121,71	-1,4	-1,4	119	116	123	4,7	
N-C-C	118	119	120,71	-2,2	-1,4	118	121	127	6,3	
M-O=C	138	145	104,82	31,7	38,3	-	-	-	-	
M-N-C	-	-	-	-	-	131	132	133	1,1	

во-химических расчетов ( $\Delta_L$ ,  $\Delta_{ML}$ ) [8–10]. Несколько завышенное значение  $\Delta_L \approx 6\%$  для длины связи C–N в молекуле формамида обусловлено водородными связями, в которых принимает участие атом азота.

Аналогичное хорошее совпадение экспериментально найденных и теоретически рассчитанных длин связей наблюдается и для ацетамида и пропионамида (табл. 1). Это дает возможность применять квантово-химический анализ электронной структуры для описания электронных эффектов, наблюдаемых для молекул некоординированных простейших алифатических амидов.

При выборе координированных моделей для расчета принималось во внимание, что в литературе приведено много примеров металлокомплексных соединений указанных лигандов. Было проведено сравнение расчетных данных и результатов рентгеноструктурного анализа свободных и координированных форм лигандов в случаях O-координации и N-координации (рис. 1).

Квантово-химическое исследование электронной структуры, строения и реакционных способностей шести изолированных, наиболее устойчивых свободных и координированных форм молекул ФА, АА и ПА показывает, что при переходе от свободных молекул амида к координированным состояниям изменение распределений зарядов на атомах происходит согласно схеме.

Смещение электронной плотности амидного фрагмента ФА и АА имеет симбатный характер. В молекуле координированного ПА смещение электронной плотности происходит в противоположную сторону от протонов аминной группы к атому азота с увеличением значения эффективного отрицательного заряда на атоме N<sub>4</sub> и повышением его полярности. Это приводит к увеличению подвижности протона и последующей миграции одного протона к атому кислорода, а также к реализации имидоалкогольной формы. Данное свойство пропионамида при взаимодействии с ацетатом ртути (II) привело к образованию соединения состава Hg(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CONH)<sub>2</sub> (рис. 2). Валентные углы координационного узла иона ртути (II) свидетельствуют об искаженном тетраэдрическом окружении (O(1) Hg(12) O(13) – 133,6°; N(5) Hg(12) O(13) – 147,9°, O(13) Hg(12) N(17) – 59,8° и N(17) Hg(12) O(1) – 136,1°).

Таким образом, в случае координированных форм амидов нами детально рассмотрены (в сравнении с кристаллоструктурными данными) изменения в геометрических параметрах на примере ацетамида и его комплексных соединений. Показана также возможность применения квантово-химического моделирования для описания электронных эффектов в молекулах амидов, в частности комплекса с ртутью и пропионамидом, для которого отсутствуют данные РСА.

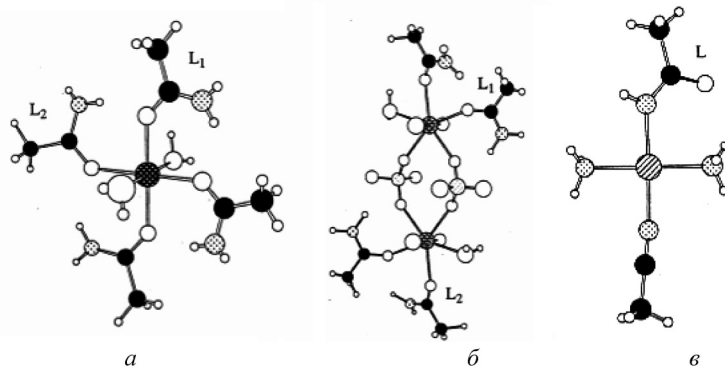
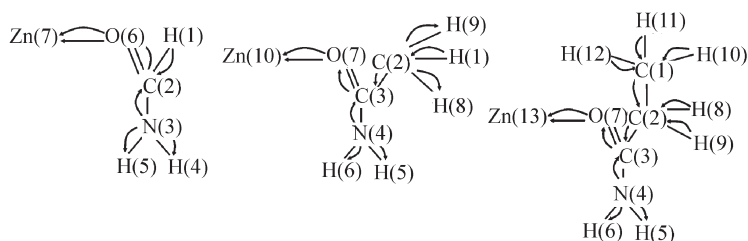


Рис. 1. Строение O-координированных комплексов ацетамида с кобальтом (а) и уранил ионом (б) и N-координированных комплексов (в) [8, 11, 12]

С х е м а



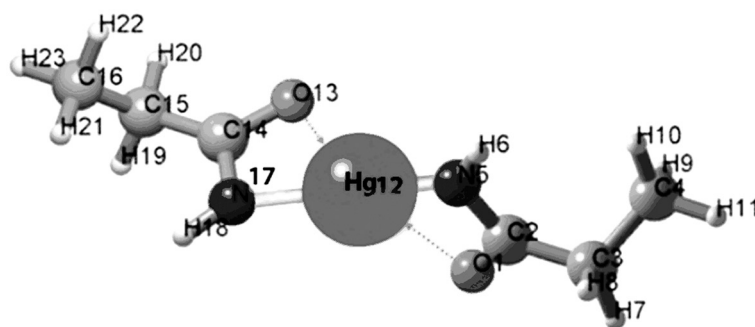


Рис. 2. Пространственная модель продукта замещения ацетата ртути с пропионамидом состава  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CONH})_2$

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борщ Н.А., Переславцева Н.С., Курганский С.И. // Физика и техника полупроводников. 2006. **40**. С. 1457.
2. Stewart J.J.P. // J. Comput. Chem. 1991. **12**. P. 320.
3. Валах М.Я., Джаган В.Н., Матвеева Л.А. // Физика и техника полупроводников. 2003. **37**. С. 460.
4. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. Ростов-на-Дону, 1997.
5. Кларк Т. Компьютерная химия. М., 1990.
6. Ignatov S.K., Razuvaev A.G., Kokorev V.N., Alexandrov Yu.A. // J. Phys. Chem. 1996. **100**. N 15. P. 6354.
7. Филиппов В.В. // Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies. 2008. **6**. N 3. P. 705.
8. Clement O., Rapko B.M., Hay B.P. // Coordination Chemistry Reviews. N.Y., 1998. **170**. P. 203.
9. Usanmaz A., Adler G. // Acta Cryst. Copenhagen. 1982. **B38**. P. 660.
10. Kravchenko V.V., Sadikov G.G., Rukk N.S., Savinkina E.V., Zaitseva M.G., Butman L.A., Alikberova L.Y., Stepin B.D. // Zh. neorg. chem. M., 1989. **34**. P. 1492.
11. Blatov V.A., Serezhkina L.B., Makarevich L.G., Serezhkin V.N., Trunov V.K. // Kristallografiya. 1989. **34**. P. 870.
12. Erzleben A., Mutikainen I., Lippert B. // J. chem. Soc., Dalton Trans. 1994. P. 3667.

Поступила в редакцию 25.10.12

### QUANTUM CHEMICAL STUDY OF FREE AND COORDINATE MOLECULES AND COMPLEXES OF AMIDES WITH MERCURIC ACETATE PROPIONAMIDE

A.T. Duysebekova

(Ahmed Yasawi Kazakh-Turkish International University)

Quantum-chemical methods the electronic structure and reactivity of free and coordinated molecules and fatty acid amide complex with mercuric acetate propionamide. The geometric, energetic parameters. Observed conformational change of the molecules and fatty acid amide complex with mercuric acetate propionamide in complexation.

**Key words:** quantum chemical research, heat of formation, top occupied molecular orbital, bottom vacant molecular orbital, an atom charge, bond energy.

**Сведения об авторах:** Дуйсебекова Акнур Турсынбаевна – специалист компьютерного центра Международного казахско-турецкого университета имени Х.А. Ясави (daknura@mail.ru).