

Структурные и спектральные свойства хинолизидиновых алкалоидов: квантово-химические расчеты

¹Нуркенов О.А., ²Абуляисова Л.К.*,
³Жаксыбаева Г.Ш.

¹Институт органического синтеза и углехимии, Караганда, Казахстан

²Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан

*E-mail: abu.lyazzat@gmail.com

Теоретически изучены структурные и спектроскопические свойства изомеров хинолизидиновых алкалоидов лупинина и эпилупинина. Рассмотрено влияние метода расчета и структурного изменения в молекуле на геометрию и другие свойства соединений. Равновесная геометрия, гармонические колебательные частоты и интенсивности определены с помощью квантово-химических расчетов методом теории функционала плотности (DFT/B3LYP) с валентно-расщепленными умеренным 6-31G(d) базисом и корреляционно-согласованным базисным набором Даннинга cc-pVDZ. Геометрические параметры, полученные из оптимизированной структуры молекул (+)-лупинина и (+)-эпилупинина, сравнивали с литературными экспериментальными данными PCA. Посредством теоретических расчетов методами B3LYP/6-31G(d) и B3LYP/cc-pVDZ предсказаны структурные и колебательные параметры молекул (-)-лупинина и (-)-эпилупинина. Методами DFT также определены некоторые физические характеристики исследуемых соединений, такие как полная электронная энергия, энергия нулевых колебаний, вращательные постоянные и дипольные моменты. Термодинамические функции соединений рассчитаны на том же теоретическом уровне. Стационарные точки идентифицированы решением колебательной задачи.

Ключевые слова: хинолизидиновый алкалоид; лупинин; эпилупинин; квантово-химический расчет; теория функционала плотности.

Хинолизидин алкалоидтарының құрылымдық және спектрлік қасиеттері: кванттық-химиялық есептеулер

¹Нуркенов О.А., ²Абуләйісова Л.Қ.*,
³Жақсыбаева Г.Ш.

¹Органикалық синтез және көмір химиясы институты, Қарағанды, Қазақстан

²Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті, Қарағанды, Қазақстан

*E-mail: abu.lyazzat@gmail.com

Хинолизидинді алкалоидтар лупинин мен эпилупинин изомерлерінің құрылымдық және спектроскопиялық қасиеттері теориялық түрде зерттелген. Қосылыстардың геометриясына және басқа қасиеттеріне есептеу әдісі мен молекуладағы құрылымдық өзгерісінің әсері қарастырылды. Тепе-теңдік геометриясы, гармоникалық тербеліс жиіліктері мен қарқындылығы валентті-ыдыраған орташа 6-31G(d) базисімен және Даннингтің cc-pVDZ корреляциялық-теңдестірілген базистік жиынтығы және тығыздық функционалы теориясының (DFT/B3LYP) әдісімен есептеулер арқылы анықталды. (+)-Лупинин мен (+)-эпилупинин молекулаларының оңтайландырылған құрылымнан табылған геометриялық параметрлер әдеби эксперименталдық рентгендік құрылымдық анализ деректерімен салыстырылды. B3LYP/6-31G(d) және B3LYP/cc-pVDZ әдістерін пайдалана отырып, теориялық есептеулер бойынша, (-)-лупинин және (-)-эпилупининнің құрылымдық және тербелмелі параметрлері болжалды. DFT әдістерімен зерттелген қосылыстардың жалпы электрондық энергиясы, нөлдік тербелістер энергиясы, айналмалы тұрақтылар және диполь моменттері секілді кейбір физикалық сипаттамалар да анықталды. Қосылыстардың термодинамикалық функциялары сол теориялық деңгейде есептелінді. Тербелмелі есепті шешу арқылы стационарлық нүктелер анықталды.

Түйін сөздер: хинолизидин алкалоиды; лупинин; эпилупинин; кванттық-химиялық есептеу; тығыздық функционалы теориясы.

Structural and spectral properties of quinolizidine alkaloids: quantum chemical calculations

¹Nurkenov O.A., ²Abulyaissova L.K.*,
³Zhaksybayeva G.Sh.

¹Organic Synthesis and Coal Chemistry Institute, Karaganda, Kazakhstan

²Buketov State University, Karaganda, Kazakhstan

*E-mail: abu.lyazzat@gmail.com

Structural and spectroscopic properties of quinolizidine alkaloids lupinine and epilupinine stereoisomers were studied theoretically. The influence of the calculation method and structural change in the molecule on the results of geometry and other properties of compounds was considered. The equilibrium geometry, harmonic vibrational frequencies and infrared intensities were obtained by means of density functional theory (DFT/B3LYP) calculations with the split-valence medium-sized 6-31G(d) basis and Dunning's correlation consistent basis set cc-pVDZ. From the optimized structure of the (+)-lupinine and (+)-epilupinine molecules, geometric parameters were compared with the literature X-ray experimental data. Structural and vibrational parameters for the (-)-lupinine and (-)-epilupinine molecules are predicted by theoretical calculations at B3LYP/6-31G(d) and B3LYP/cc-pVDZ levels of theory. Some physical characteristics for the title compounds, such as total electronic energy, zero-point energy, rotational constants and dipole moments were also defined by DFT methods. The thermodynamic functions of the title compounds were performed at the same theory levels. Stationary points are identified by the solution of the oscillatory problem.

Keywords: quinolizidine alkaloid; lupinine; epilupinine; quantum-chemical calculation; density functional theory.



Структурные и спектральные свойства хинолизидиновых алкалоидов: квантово-химические расчеты

¹Нуркенов О.А., ²Абулясова Л.К.*, ¹Жаксыбаева Г.Ш.

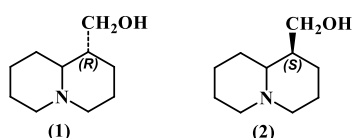
¹Институт органического синтеза и углехимии, Караганда, Казахстан

²Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан

*E-mail: abu.lyazzat@gmail.com

1. Введение

Благодаря распространенности в природе хинолизидиновой системы, широкому спектру биологической активности и возможности модифицирования молекул хинолизидиновые алкалоиды занимают важное место в развитии химии природных соединений. Содержащие первичную спиртовую группу лупинин (**1**) и его эпимер – эпилупинин (**2**) относятся к третичным основаниям и являются стереоизомерами, причем последний термодинамически более устойчив, т.е. лупинин может переходить путем изомеризации в эпилупинин [1-5]:



В [6,7] показано, что лупинин при нагревании в бензоле в присутствии металлического натрия частично изомеризуется. Изучая реакцию эпимеризации в различных растворителях и при различной температуре, Мнацаканян с соавт. [8,9], а затем Касимов [10] нашли, что полное превращение лупинина в эпилупинин достигается при нагревании в *m*- или *o*-ксилоле.

Упомянутые изомеры интересны и своим стереоструктурным многообразием. Наличие двух асимметрических атомов углерода делает возможным существование двух рацематов, которые, в свою очередь, содержат четыре стереоизомера: (\pm)-лупинин и (\pm)-эпилупинин, – согласно формуле $N=2^n$, где N – число стереоизомеров, n – число асимметрических центров [11].

Для большинства заместителей, как известно, экваториальное положение является энергетически более выгодным, поскольку аксиальная позиция вызывает дестабилизирующее 1,3-син-аксиальное ван-дер-ваальсово отталкивание. Выше уже были отмечены большая устойчивость эпилупинина по сравнению с лупинином и способность последнего переходить путем изомеризации в эпилупинин, что говорит о термодинамической стабильности эпилупинина, а также указывает на то, что первичная спиртовая группа в лупинине находится в структурно менее благоприятном аксиальном положении. Последнее, как утверждают авторы [1,12], проявляется в образовании внутримолекулярной водородной связи в ИК-спектре. Однако, по данным РСА исследований [13,14], образуется не внутримолекулярная, а межмолекулярная водородная связь.

Следует отметить, что экспериментально определенная геометрия лупинина с абсолютной *S*-конфигурацией гидроксиметиленовой группы при атоме C(6) (нумерация показана на рис. 1а) и атома водорода при C(5) соответствует (+)-лупинину [13], тогда как структура эпилупинина с атомом C(5) *R*-конфигурации и C(6) *S*-конфигурации отвечает (+)-эпилупинину (**2**) [14]. Однако в работе [15] полагают, что РСА-анализ [13] подтвердил структуру (-)-лупинина (**1**), на самом деле имеющего абсолютную *R*-конфигурацию вышеупомянутых стереоцентров. Результаты наших расчетов и тщательный анализ экспериментальных структурных данных работ [13,14] показали ошибочность мнения авторов [15].

Для поиска более активных в биологическом плане производных упомянутых алкалоидов требуется всестороннее изучение структуры и свойств исходных соединений. В связи с этим настоящая работа посвящена квантово-химическому молекулярному моделированию не

только (-)-лупинина и его диастереомера - (+)-эпилупинина, часто используемых в качестве исходных веществ в синтезе новых биологически активных алкалоидов, но также изомеров – (+)-лупинина и (-)-эпилупинина. Квантово-химические методы позволяют получать достаточно подробную и точную информацию о геометрии и конформациях молекул, электронной и энергетической структуре, что особенно важно при изучении химических объектов, не доступных исследованию с помощью прямых экспериментальных методов. В работе представлены результаты газофазных расчетов равновесной геометрии, энергетических, электронных и спектральных характеристик четырех молекул.

2. Методы расчета

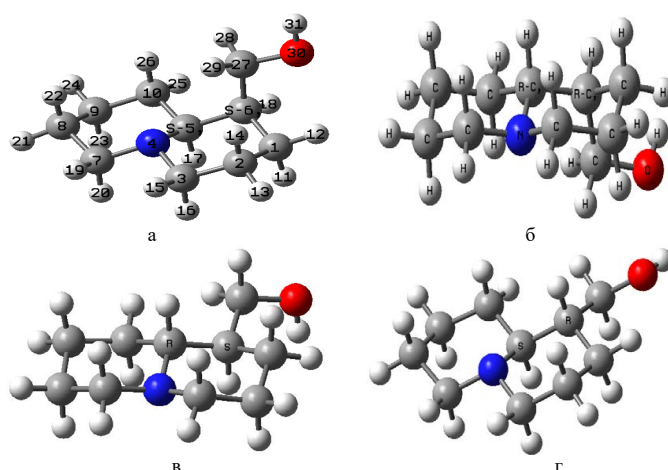
Для определения структурных, электронно-энергетических и спектральных свойств молекул алкалоидов были проведены квантово-химические расчеты методом функционала плотности DFT/B3LYP в расширенных валентно-расщепленных умеренном базисе 6-31G(d) с дополнительными поляризационными функциями на тяжелых атомах и корреляционно-согласованном базисном наборе Даннинга *cc-pVDZ* с поляризующими функциями в рамках программы GAUSSIAN09 [16]. Стационарные точки поверхности потенциальной энергии идентифицированы с помощью колебательного анализа.

3. Результаты и обсуждение

Структуры молекул лупинина и эпилупинина характеризуются наличием транс-хинолизидинового ядра – двух сочлененных шестичленных циклов с узловым

атомом азота, и экзоциклической гидроксиметиленовой группы (рисунок 1). В зависимости от взаимного расположения заместителей при двух стереоцентрах различают (\pm)-лупинин и (\pm)-эпилупинин [11]. Теоретические структурные параметры остова молекул (+)-лупинина и (+)-эпилупинина сопоставлены с соответствующими экспериментальными данными PCA [13,14] (таблица 1; нумерация атомов соответствует нумерации на рисунке 1а, генерируемой компьютерной программой). Для (-)-лупинина и (-)-эпилупинина приведены прогностические теоретико-расчетные характеристики геометрии и физико-химических свойств. Согласно расчетам, все оптимизированные межатомные расстояния, плоские и торсионные углы отвечают минимумам энергии молекул, и значения первых двух типов параметров лежат в области соответствующих стандартных длин химических связей и валентных углов.

По данным газофазных расчетов, шестичленные кольца в рассматриваемых структурах имеют форму классического неискаженного «кресла». Конфигурация атомов N(4) и C(5) – 4 α , 5 β для (-)-лупинина и (+)-эпилупинина, 4 β , 5 α для (+)-лупинина и (-)-эпилупинина. Расчетные значения длин валентных связей C-C, C-N и C-O лежат в области 1,42-1,54 Å, в среднем базисы дают незначительную разницу между подобными связями (0,001-0,002 Å) (таблицы 1,2). Для (+)-лупинина теоретические величины превышают экспериментальные, в некоторых случаях довольно заметно, например, для C-C-связей. Объяснение этому может быть двояким: либо метод переоценивает межэлектронное отталкивание в циклах, либо в газовой фазе молекулы находятся в заметно релаксированном состоянии. Исключение составляют две связи углерод-азот: C(3)-N(4) и N(4)-C(7). Для (+)-эпилупинина также наблюдаются C-C-связи, достаточно превосходящие по



(+)-лупинин (а), (-)-лупинин (б), (+)-эпилупинин (в), (-)-эпилупинин (г)

Рисунок 1 – Оптимизированные 3D-структуры молекул с указанием нумерации, символов атомов и хиральных центров (метод B3LYP/6-31G(d))

Таблица 1 – Теоретические и экспериментальные (РСА) значения длин связей (Å), валентных и торсионных углов (град) молекул (+)-лупинина и (+)-эпилупинина (метод ВЗLYP)

| Связи и углы | (+)–Лупинин | | | (+)–Эпилупинин | | |
|------------------------|-------------|---------|------------|----------------|---------|------------|
| | Базис | | Эксп. [13] | Базис | | Эксп. [14] |
| | 6-31G(d) | сс-pVDZ | | 6-31G(d) | сс-pVDZ | |
| Связи | | | | | | |
| C(1)-C(2) | 1,531 | 1,530 | 1,513 | 1,527 | 1,526 | 1,491 |
| C(1)-C(6) | 1,540 | 1,539 | 1,533 | 1,537 | 1,535 | 1,541 |
| C(2)-C(3) | 1,528 | 1,526 | 1,502 | 1,525 | 1,524 | 1,517 |
| C(3)-N(4) | 1,469 | 1,467 | 1,472 | 1,465 | 1,464 | 1,463 |
| N(4)-C(5) | 1,478 | 1,478 | 1,474 | 1,479 | 1,478 | 1,487 |
| N(4)-C(7) | 1,468 | 1,466 | 1,482 | 1,466 | 1,465 | 1,474 |
| C(6)-C(27) | 1,536 | 1,536 | 1,534 | 1,539 | 1,538 | 1,538 |
| C(7)-C(8) | 1,528 | 1,527 | 1,518 | 1,527 | 1,526 | 1,512 |
| C(8)-C(9) | 1,531 | 1,530 | 1,502 | 1,529 | 1,528 | 1,511 |
| C(9)-C(10) | 1,531 | 1,530 | 1,509 | 1,532 | 1,531 | 1,510 |
| C(27)-O(30) | 1,429 | 1,427 | 1,423 | 1,426 | 1,424 | 1,420 |
| O(30)-N(31) | 0,969 | 0,967 | 0,982 | 0,970 | 0,969 | 0,909 |
| Валентные углы | | | | | | |
| C(1)-C(2)-C(3) | 110,33 | 110,40 | 109,86 | 109,89 | 109,84 | 110,17 |
| C(2)-C(3)-N(4) | 112,72 | 112,82 | 112,71 | 111,80 | 111,85 | 112,10 |
| N(4)-C(7)-C(8) | 112,93 | 112,96 | 112,24 | 112,19 | 112,21 | 111,93 |
| C(5)-N(4)-C(7) | 112,27 | 110,36 | 110,41 | 112,52 | 112,54 | 111,67 |
| C(6)-C(1)-C(2) | 110,84 | 110,82 | 110,69 | 110,83 | 110,84 | 111,27 |
| C(6)-C(27)-O(30) | 108,19 | 108,15 | 109,33 | 112,91 | 112,89 | 112,16 |
| C(7)-C(8)-C(9) | 110,04 | 110,03 | 110,67 | 109,74 | 109,75 | 110,06 |
| C(8)-C(9)-C(10) | 108,99 | 109,05 | 110,21 | 110,04 | 110,05 | 110,30 |
| Торсионные углы | | | | | | |
| C(1)-C(2)-C(3)-N(4) | -54,96 | -54,70 | -58,07 | 56,93 | 56,93 | 56,54 |
| C(2)-C(3)-N(4)-C(7) | -178,32 | -178,11 | 179,93 | 175,01 | 174,99 | 177,51 |
| C(3)-N(4)-C(7)-C(8) | 179,01 | 179,03 | 179,98 | -173,99 | -173,90 | -177,97 |
| N(4)-C(7)-C(8)-C(9) | 56,67 | 56,74 | 56,24 | -57,25 | -57,24 | -56,57 |
| C(5)-N(4)-C(7)-C(8) | -56,47 | -56,34 | -58,90 | 59,46 | 59,41 | 58,82 |
| C(5)-C(6)-C(27)-O(30) | 175,39 | 173,93 | 174,80 | 177,52 | 177,47 | -176,99 |
| C(6)-C(27)-O(30)-N(31) | -179,99 | -179,69 | -164,69 | 63,62 | 63,58 | 49,01 |
| C(7)-C(8)-C(9)-C(10) | -55,07 | -55,07 | -52,88 | 53,54 | 53,50 | 54,82 |

длине аналогичные связи в твердом веществе, однако можно заметить и обратное: более растянутые связи в кристалле, например C(1)-C(6), N(4)-C(5), N(4)-C(7) (таблица 1). При переходе от (+)-лупинина к (+)-эпилупинину практически все связи углерод-углерод, углерод-азот и углерод-кислород укорачиваются. Напротив, экспериментальные данные РСА показывают чередование (укорочение-удлинение) в изменениях межъядерных расстояний, причем превращение аксиальной конформации в экваториальную сопровождается существенным сокращением (растяжением) этих жестких параметров (к примеру, O(30)-N(31)).

Величина отклонения валентных углов (+)-лупинина и (+)-эпилупинина от экспериментальных колеблется в пределах 0,1–1,9°. Влияние базисного набора на величины углов практически мало. Изомеризация также сопровож-

дается незначительным изменением плоских углов (согласно теоретическим и экспериментальным данным).

Для (-)-лупинина и (-)-эпилупинина расчеты приводят к очень близким значениям валентных углов. Выбор базиса также существенно не отражается на величинах торсионных углов четырех изомеров, но заметно их отличие от РСА-данных для (+)-лупинина и (+)-эпилупинина. Так, наибольшая разница наблюдается в случае C(6)-C(27)-O(30)-N(31). Конформации ОН-групп в «экспериментальных» (+)-лупинине и (+)-эпилупинине, направленных вовне циклической системы, объясняются образованием межмолекулярных связей О-Н...N.

Согласно эксперименту, для межмолекулярной связи О-Н...N (+)-лупинина расстояние О...N равно 2,868 Å, а угол О-Н...N составляет 169,84° [13], для (+)-эпилупинина – 2,902 Å и 164,94° [14] соответственно.

Таблица 2 – Расчетно-теоретические значения длин связей (Å), плоских и торсионных углов (град) молекул (-)-лупинина и (-)-эпилупинина

| Связи и углы | (-)-Лупинин | | (-)-Эпилупинин | |
|------------------------|----------------|---------------|----------------|---------------|
| | B3LYP/6-31G(d) | B3LYP/cc-pVDZ | B3LYP/6-31G(d) | B3LYP/cc-pVDZ |
| Связи | | | | |
| C(1)-C(2) | 1,531 | 1,530 | 1,528 | 1,526 |
| C(1)-C(6) | 1,539 | 1,539 | 1,538 | 1,536 |
| C(2)-C(3) | 1,527 | 1,526 | 1,525 | 1,524 |
| C(3)-N(4) | 1,468 | 1,467 | 1,465 | 1,464 |
| N(4)-C(5) | 1,477 | 1,477 | 1,479 | 1,478 |
| N(4)-C(7) | 1,468 | 1,467 | 1,466 | 1,464 |
| C(6)-C(27) | 1,543 | 1,543 | 1,532 | 1,531 |
| C(7)-C(8) | 1,528 | 1,526 | 1,527 | 1,526 |
| C(8)-C(9) | 1,531 | 1,530 | 1,529 | 1,528 |
| C(9)-C(10) | 1,531 | 1,530 | 1,532 | 1,531 |
| C(27)-O(30) | 1,427 | 1,425 | 1,427 | 1,426 |
| O(30)-H(31) | 0,970 | 0,969 | 0,969 | 0,967 |
| Валентные углы | | | | |
| C(1)-C(2)-C(3) | 110,37 | 110,43 | 109,98 | 109,91 |
| C(2)-C(3)-N(4) | 112,68 | 112,75 | 111,77 | 111,82 |
| N(4)-C(7)-C(8) | 112,95 | 112,98 | 112,19 | 112,21 |
| C(5)-N(4)-C(7) | 112,29 | 112,36 | 112,54 | 112,53 |
| C(6)-C(1)-C(2) | 110,79 | 110,81 | 110,69 | 110,71 |
| C(7)-C(8)-C(9) | 110,03 | 110,02 | 109,71 | 109,73 |
| C(8)-C(9)-C(10) | 108,96 | 109,01 | 110,04 | 110,05 |
| C(6)-C(27)-O(30) | 112,98 | 113,07 | 108,09 | 107,86 |
| Торсионные углы | | | | |
| C(1)-C(2)-C(3)-N(4) | 55,03 | 54,86 | -56,97 | -57,01 |
| C(2)-C(3)-N(4)-C(7) | 178,01 | 177,76 | -174,95 | -174,97 |
| C(3)-N(4)-C(7)-C(8) | -179,21 | -179,26 | 173,87 | 173,69 |
| N(4)-C(7)-C(8)-C(9) | -56,66 | -56,74 | 57,30 | 57,27 |
| C(5)-N(4)-C(7)-C(8) | 56,33 | 56,24 | -59,53 | -59,53 |
| C(5)-C(6)-C(27)-O(30) | -173,75 | -173,00 | 179,87 | 179,33 |
| C(6)-C(27)-O(30)-H(31) | -62,18 | -62,76 | -179,99 | 179,07 |
| C(7)-C(8)-C(9)-C(10) | 55,18 | 55,17 | -53,52 | -53,43 |

Любопытно, что аналогичные расчетные конформации являются энергетически выгодными и для изолированных молекул в газовой фазе. Некоторые теоретические характеристики, рассчитанные для оптимизированных структур, такие как полные энергии, энергии нулевых колебаний, вращательные постоянные и другие, приведены в таблице 3.

Как ожидалось, энергетически выгодными являются структуры (±)-эпилупинина, причем более устойчив (+)-эпилупинин. В свою очередь, (-)-лупинин стабильнее (+)-лупинина. Наибольшая энергия нулевых колебаний наблюдается для лупинина. Вследствие различных значений вращательных постоянных все четыре изомера являются асимметричными волчками. В прямой зависимости от геометрии молекул находятся и такие фундаментальные свойства, как, например, дипольный

момент, потенциал ионизации, сродство к электрону и др. (таблица 3).

Повышение уровня расчета приводит к более точным значениям полной энергии молекул, их потенциалов ионизации (I) и сродства к электрону (A). Величины I и A чувствительны к изменениям геометрии молекул. Более полярными являются молекулы (-)-лупинина и (-)-эпилупинина, вместе с тем при переходе от лупинина к эпилупинину меняется направление вектора дипольного момента. Вклады X, Y и Z-компонент в общий дипольный момент для каждой из молекул различны.

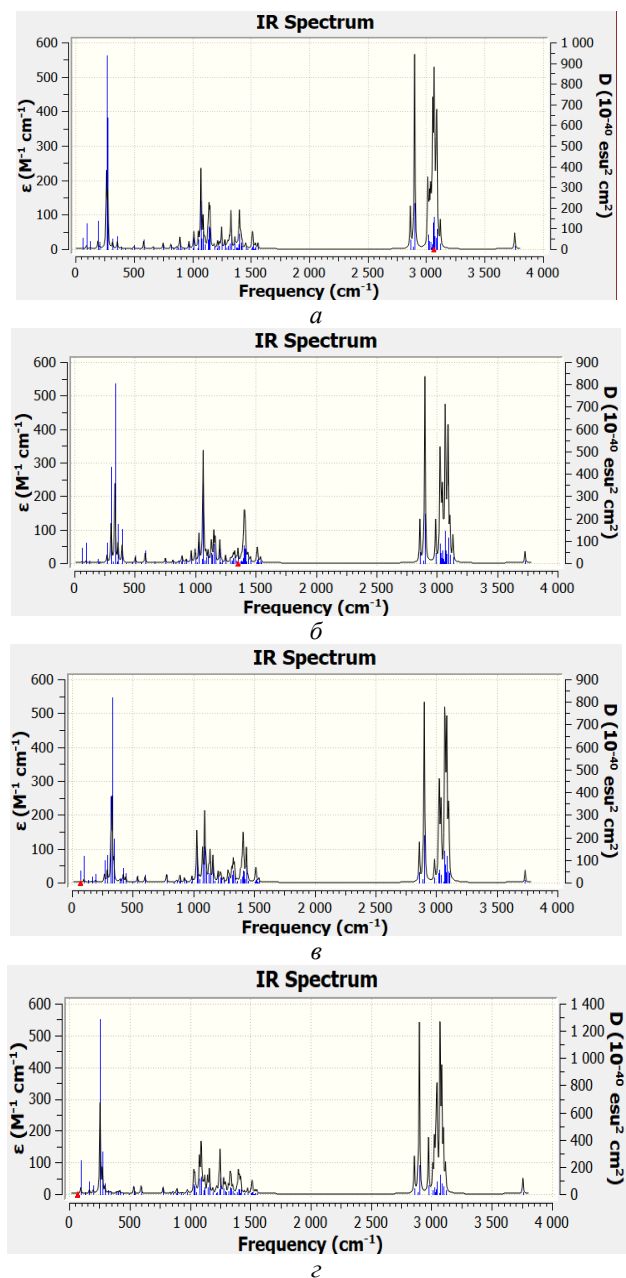
Наиболее значимые орбитали в молекуле – так называемые граничные орбитали: высшая занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО) и низшая свободная молекулярная орбиталь (НСМО). Энергия ВЗМО характеризует способность к донированию электрона,

Таблица 3 – Физико-химические характеристики молекул лупинина и эпилупинина по данным расчетов методом B3LYP с базисами 6-31G(d) и cc-pVDZ

| Параметры | (±)-Лупинин | | (±)-Эпилупинин | |
|---|-----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| | B3LYP/6-31G(d) | B3LYP/cc-pVDZ | B3LYP/6-31G(d) | B3LYP/cc-pVDZ |
| Полная энергия, а.е. | -522,47109281 (-522,47182347)* | -522,49559018 (-522,49636928) | -522,47376538 (-522,47283729) | -522,49823238 (-522,49725238) |
| Энергия нулевых колебаний, ккал/моль | 179,900 (179,999) | 177,984 (178,088) | 179,801 (179,710) | 177,889 (177,758) |
| Вращательные постоянные, ГГц | | | | |
| A | 1,4698555 (1,4617038) | 1,4732959 (1,4618141) | 1,3992943 (1,4045371) | 1,4003718 (1,4056473) |
| B | 0,7107999 (0,7088594) | 0,7115088 (0,7097539) | 0,6983890 (0,7017553) | 0,6989824 (0,7024346) |
| C | 0,5496204 (0,5481897) | 0,5519171 (0,5496307) | 0,4905482 (0,4922941) | 0,4910796 (0,4929704) |
| Дипольный момент и его компоненты, Д | | | | |
| μ_{total} | 1,226 | 1,199 | 1,406 | 1,302 |
| μ_x | (1,908) | (1,659) | (1,705) | (1,561) |
| μ_y | -0,837 | -0,706 | 1,221 | 1,069 |
| μ_z | (1,045) | (0,885) | (-0,210) | (-0,0998) |
| | -0,435 | -0,490 | -0,146 | -0,175 |
| | (-0,484) | (-0,528) | (-1,234) | (-1,1920) |
| | -0,784 | -0,836 | -0,682 | -0,723 |
| | (1,521) | (1,300) | (1,158) | (1,0026) |
| E_{B3MO} , а.е. | -0,20839 (-0,21062) | -0,21283 (-0,21498) | -0,20991 (-0,20674) | -0,21427 (-0,21124) |
| $E_{НСМО}$, а.е. | 0,07543 (0,07221) | 0,05304 (0,04837) | 0,07300 (0,07473) | 0,04985 (0,05382) |
| $\Delta E_{B3MO-НСМО}$, эВ | 7,723 (7,696) | 7,235 (7,166) | 7,698 (7,659) | 7,187 (7,213) |
| I, эВ | 5,671 (5,731) | 5,791 (5,850) | 5,712 (5,626) | 5,831 (5,748) |
| A, эВ | -2,053 (-1,965) | -1,443 (-1,316) | -1,986 (-2,033) | -1,356 (-1,464) |
| χ , эВ | 1,809 (1,883) | 2,174 (2,267) | 1,863 (1,797) | 2,238 (2,141) |
| η , эВ | 3,862 (3,848) | 3,617 (3,583) | 3,849 (3,830) | 3,594 (3,606) |
| S, эВ | 0,129 (0,130) | 0,138 (0,140) | 0,130 (0,131) | 0,139 (0,139) |

* - данные в скобках - для (-)-лупинина и (-)-эпилупинина соответственно.

НСМО – к принятию электрона, энергетическая щель между ними характеризует химическую стабильность молекулы, причем $I = -E_{\text{ВЗМО}}$ и $A = -E_{\text{НСМО}}$ (таблица 3). Используя эти данные, теоретически рассчитаны и такие важные молекулярные характеристики, представленные в таблице 3, как электроотрицательность χ , химическая жесткость η и химическая мягкость S .



(+)-лупинин (а), (-)-лупинин (б), (+)-эпилупинин (в),
(-)-эпилупинин (г)

Рисунок 2 – Теоретико-расчетные ИК-спектры (в координатах коэффициент поглощения (epsilon) – частота (frequency); метод B3LYP/6-31G(d))

На рисунке 2 представлены теоретические квантово-химические ИК-спектры (\pm)-лупинина (а,б) и (\pm)-эпилупинина (в,г), рассчитанные методом B3LYP/6-31G(d). Колебательные спектры четырех молекул, состоящих из 31 атома, содержат по 87 нормальных колебаний.

Как известно, присутствие в молекуле определённых функциональных групп приводит к возникновению поглощения излучения характеристической частоты. Влияние остальной части молекулы при этом обычно не превышает 5%.

Полосы поглощения спиртовых гидроксильных групп, связанных водородными связями, обычно лежат в области 3450-3550, тогда как свободные - в области 3590-3650 cm^{-1} . Сравнение расчетных спектров между собой наглядно показывает изменение интенсивности колебаний молекул. Так, поглощение, наблюдаемое в спектре (+)-лупинина (а) в области 2900-3120 cm^{-1} , дает сложную полосу с максимумами при 2901,43 cm^{-1} и 3067,23 cm^{-1} (немасштабированные значения), обусловленную сильными валентными колебаниями С-Н метиленовых групп циклов и при атомах азота и кислорода. При этом асимметричные колебания проявляются при более высоких частотах, чем симметричные. Аналогичные полосы в спектрах (-)-лупинина (б) и (\pm)-эпилупинина (в, г), принадлежат также колебаниям CH_2 -групп. Симметричные ножничные и веерные деформационные колебания метиленовых групп наблюдаются в области «отпечатков пальцев» (1000-1500 cm^{-1}). К этой области относят, как известно, скелетные и деформационные колебания атомов молекул. Валентные колебания связей углерод-углерод, изменения валентных углов, деформационные колебания циклов (качание) и метиленовых групп наблюдаются в области 1500-600 cm^{-1} .

Использование квантово-химических методов расчета позволяет предсказать частоты и формы нормальных колебаний, а также интенсивности ИК-полос для низкочастотной области спектра. Полоса в области 265-277 cm^{-1} в спектре а ((+)-лупинин) обусловлена деформационными маятниковыми колебаниями связи О-Н, к которым примешивается качание скелета. Подобные полосы смещены в сторону более высоких частот в спектрах (-)-лупинина ($\nu_{\text{расч}}$ 304 cm^{-1}) (б) и его эписимера – (+)-эпилупинина (267-344 cm^{-1}) (в). Для (-)-эпилупинина (г) соответствующие колебания наблюдаются практически в той же области (256-276 cm^{-1}), что и для (+)-лупинина. Различие в интенсивностях колебательных частот, очевидно, связано с перераспределением электронной плотности на атомах молекул при изменении позиции полярной гидроксильной группы.

4. Заключение

Таким образом, в результате выполненных квантово-химических расчетов методами теории функционала плотности B3LYP/6-31G(d) и B3LYP/cc-pVDZ:

— определены равновесные геометрические

параметры, гармонические колебательные частоты и интенсивности четырех стереоизомеров лупинина и эпилупинина;

— показано удовлетворительное согласие расчетно-теоретических и экспериментальных структурных данных (+)-лупинина и (+)-эпилупинина;

— выполнены интерпретация и сравнение прогнозируемых колебательных спектров, идентифицирована форма нормальных колебаний молекул;

— предсказаны молекулярные параметры изомеров лупинина и эпилупинина;

— выявлена степень влияния базисного набора атомных орбиталей на результаты расчетов.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования РК (ПЦФ №BR05236438).

Литература

- 1 Садыков А.С., Асланов Х.А., Кушмурадов Ю.К. Алкалоиды хинолизидинового ряда. – М.: Наука, 1975 – 304 с.
- 2 Абдувахобов А.А., Садыков А.С., Далимов Д. Н., Асланов Х.А. Алкалоиды и их производные как инструмент для изучения холинергической системы. – Ташкент: ФАН, 1984 – 288 с.
- 3 Тлегенов Р.Т. Синтез лупининовых производных флавоноидов // Биоорганическая химия. – 2005. – №5. – С.549-552.
- 4 Тлегенов Р.Т. Синтез новых азометинных алкалоидов лупинина // Химия растительного сырья. – 2007. – №4. – С.69-72.
- 5 Michael J.P. Simple indolizidine and quinolizidine alkaloids in *The Alkaloids, Chemistry and Biology* (H.-J. Knölker, ed.). – London: Academic Press. – 2016. – Vol.75. – P.1-498.
- 6 Winterfeld K., Holschneider F.W. Über die Konstitution des Lupinins (I. Mitteil) // Chemische Berichte. – 1931. – Vol.64. – P.137-150.
- 7 Clemo G.R., Rudinger J. Syntheses from lupinine // Journal of Chemical Society. – 1951. Is.0. – P.2714-2718.
- 8 Мнджоян А. Л., Мнацаканян В. А., Арутюнян Л. С. и Мурадян М. С. Модификация структур алкалоидов. IV. (-) Лупининовые и (-)-гомолупининовые эфиры замещенных бензойных кислот // Армянский химический журнал. – 1971. – Т.24(3). – С.271-276.
- 9 Мнацаканян В.А., Арутюнян Л.С., Алексанян Р.А. и Марашян Э.С. Модификация структур алкалоидов. V. Некоторые спирты ряда лупинана и эпилупинана // Армянский химический журнал. – 1972. – Т.25. – С.66-72.
- 10 Касимов Т.К. Синтез и исследование некоторых производных лупинина. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Ташкент, 1971. – 20 с.
- 11 Nasipuri D. Stereochemistry of organic compounds: Principles and applications. – New-Delhi: New Age International (P) Ltd., Publishers, 2011 – 560 pp.
- 12 Thomas A.F., Vipond H.J., Marion L. The papilionaceous alkaloids: XXI. The alkaloids of lupinus pilosus walt and the structure of tetralupine // Canadian Journal of Chemistry – 1955. – Vol.33. – P.1290-1294.
- 13 Koziol A., Kosturkiewicz Z., Podkowinska H. Structure of the alkaloid lupinine // Acta Crystallographica. – 1978. – Vol.B34. – P.3491-3494.
- 14 Koziol A. E., Gdaniec M. and Kosturkiewicz Z. Structure of (+)-Epilupinine // Acta Crystallographica. – 1980. – Vol.B36. – P.982-983.
- 15 Jahn M.K., Dewald D., Vallejo-Lopez M., Cocinero E.J., Lesarri A., Grabow J.-U. Rotational spectra of bicyclic decanes: The trans conformation of (-)-lupinine // Journal of Physical Chemistry A. – 2013. – Vol.117(50). – P.13673-13679.
- 16 Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. GAUSSIAN 09, Revision A.02. Wallingford CT, 2009.

References

- 1 Sadykov AS, Aslanov HA, Kushmuradov YuK (1975) Alkaloids of quinolizidine row [Alkaloidy hinolizidinovogo ryada]. Nauka, Moscow, Russia. (In Russian)
- 2 Abdurahobov AA, Sadykov AS, Dalimov DN, Aslanov HA (1984) Alkaloids and their derivatives as a tool for studying the cholinergic system [Alkaloidy i ih proizvodnyie kak instrument dlya izucheniya holinerghicheskoy sistemy]. FAN, Tashkent, Uzbekistan. (In Russian)
- 3 Tlegenov RT and Aitmambetov A (2005) Russ J Bioorg Chem+ 31:495-498. <https://doi.org/10.1007/s11171-005-0067-8>
- 4 Tlegenov RT (2007) Chemistry of Plant Materials [Khimija rastitel'nogo syr'ja] 4:69-72. (In Russian)
- 5 Michael JP (2016) Simple indolizidine and quinolizidine alkaloids in *The Alkaloids, Chemistry and Biology* (H.-J. Knölker, ed.). Academic Press, London, UK. <https://doi.org/10.1016/bs.alkal.2014.12.001>
- 6 Winterfeld K, Holschneider FW (1931) Chem Ber 64:137-150. <https://doi.org/10.1002/cber.19310640124>
- 7 Clemo GR, Rudinger J (1951) J Chem Soc 0:2714-2718. <https://doi.org/10.1039/JR9510002714>

- 8 Mnjoyan AL, Mnatsakanian VA, Harutyunian LS, and Muradian MS (1971) Chemical Journal of Armenia [Armyanskiy himicheskiy zhurnal] 24:271-276. (In Russian)
- 9 Mnatsakanian VH, Harutyunian LS, Alexanian RA, and Marashian ES (1972) Chemical Journal of Armenia [Armyanskiy himicheskiy zhurnal] 25:66-72. (In Russian)
- 10 Kasimov TK (1971) Synthesis and study of some derivatives of lupinine [Sintez i issledovanie nekotoryih proizvodnyih lupinina]. Thesis synopsis [Avtoref. dis. ... kand. him. nauk]. Tashkent, Uzbekistan. (In Russian)
- 11 Nasipuri D (2011) Stereochemistry of organic compounds: Principles and applications. New Age International (P) Ltd. Publishers, New-Delhi, India. ISBN-13: 978-8122430295
- 12 Thomas AF, Vipond HJ, Marion L (1955) Can J Chem 33:1290-1294. <https://doi.org/10.1139/v55-157>
- 13 Koziol A, Kosturkiewicz Z and Podkowinska H (1978) Acta Cryst B34:3491-3494. <https://doi.org/10.1107/S0567740878011437>
- 14 Koziol AE, Gdaniec M and Kosturkiewicz Z (1980) Acta Cryst B36:982-983. <https://doi.org/10.1107/S0567740880005092>
- 15 Jahn MK, Dewald D, Vallejo-Lopez M, Cocinero EJ, Lesarri A, and Grabow JU (2013) J Phys Chem A 117:13673-13679. <https://doi.org/10.1021/jp407671m>
- 16 Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB et al. (2009) GAUSSIAN 09, Revision A.02. Wallingford CT.