

УДК 541.123.31: 547.554.2

Р.А. Омарова<sup>1</sup>, Е.Н. Таутова<sup>2\*</sup>, А.С. Хамитова<sup>2</sup>, Р.Ш. Еркасов<sup>3</sup>, О.А. Бижон<sup>2</sup><sup>1</sup> Казахский национальный медицинский университет им. С.Д. Асфендиярова, Казахстан, Алматы<sup>2</sup> Кокшетауский государственный университет им. Ш.Ш. Уалиханова, Казахстан, Алматы<sup>3</sup> Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Казахстан, Астана

\*E-mail: tautova@mail.ru

## Характеристика электронного строения протонированного фторацетамида

**Аннотация.** В данной работе проведены квантово-химические расчеты для определения электронных параметров непротонированного фторацетамида и его протонированных форм с целью выявления наличия зависимости процесса протонирования на электронное строение фторацетамида, в зависимости от действия различных по природе и строению галогенводородных кислот. Квантово-химические расчеты проводились с помощью полуэмпирического квантово-химического метода PM3. Сделан вывод о наличии закономерности влияния электронного строения неорганической кислоты, присоединении второй молекулы фторацетамида, характере образующейся связи между молекулами амида на изменение электронных характеристик молекулы фторацетамида.

**Ключевые слова:** протонированный фторацетамид, квантово-химические расчеты, галогенводородные кислоты, электронные характеристики молекулы, амид.

## Введение

Одной из проблем современной химии остается разработка научных основ синтеза новых соединений с заранее заданными или комбинированными свойствами. Особую актуальность в этом направлении имеет новый вид сложных комплексных соединений – амидкислоты, которые совмещают свойства исходных компонентов с вновь приобретенными. Если учесть, что исходные реагенты для получения амидкислот являются представителями двух классов химических веществ, обладающих широким спектром свойств, то нетрудно оценить практическое значение этого ранее малоизученного типа соединений.

Идеи и методы современной квантовой химии все шире используются при решении теоретических проблем строения молекул, кинетики и механизмов реакций, анализе колебательных и электронных спектров, для объяснения взаимного влияния атомов и групп в соединениях, при рассмотрении окислительно-восстановительных реакций, включая каталитические процессы. В настоящее время представления, полученные с помощью квантовой механики, являются одной

из основ современной химической науки. Также одним из важных преимуществ квантово-химических расчетов является возможность изучения соединений, которые сложно или вовсе невозможно исследовать традиционными физико-химическими методами [1, 2].

## Эксперимент

Целью настоящей работы является анализ параметров электронного строения модельных молекул, полученных с помощью квантово-химического расчета. В качестве модельных объектов были взяты соединения фторацетамида с хлоро-, бром- и йодоводородной кислотами в мольном соотношении амид:кислота 1:1, 2:1 симметричного и несимметричного расположения молекул фторацетамида по отношению к протону кислоты. Квантово-химические расчеты выполнены по программам MOPAC версии 7, HYPERCHEM 8.03 методом PM3.

Использованный полуэмпирический метод является методом валентного приближения, т.е. учитывает валентные электроны и атомные орбитали (АО) валентных оболочек.

Конечной целью этого полуэмпирического

метода расчета является решение стационарного уравнения Шредингера, описывающего состояние микросистемы при помощи двух физических величин: полной энергии системы  $E$  и волновой функции  $\Psi$ , которая является функцией либо координат, либо импульсов, согласно следующей формулы:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi.$$

Останавливаться на полном описании математического аппарата этого метода нет смысла, так как он достаточно полно описан в известных монографиях и учебных изданиях по квантовой химии [3].

Формализм метода PM3 (параметрический метод 3) основан на расчетной версии AM1, которая в свою очередь, создана на базе метода MNDO. Данный метод, примененный в исследовании, более точно рассчитывает энтальпию образования молекул, значение первого ионизационного потенциала, длины связей в молекуле.

### Результаты и обсуждение

Информацию об электронном перераспределении при протонировании молекулы амида неорганическими кислотами можно получить из анализа величин электронных плотностей и эффективных зарядов на гетероатомах, входящих в состав исследованных молекул. Эффективные заряды ( $q$ ) относятся к категории величин, трудно определяемых экспериментально, так как прямых и практически удобных методов их определения почти нет. Зарядовые характеристики в использованном расчетном квантово-химическом методе PM3 получены по Маликену [3].

При анализе величин электронных плотностей и эффективных зарядов на атомах протонированных соединений амидов, видно, что они сопоставимы между собой. Полученные электронные характеристики представлены в таблицах 1 и 2.

На рисунках 1-3 в качестве примера представлены шаростержневые модели некоторых исследуемых протонированных молекул фторацетамида различного мольного соотношения – амид: неорганическая кислота (1:1, 2:1).

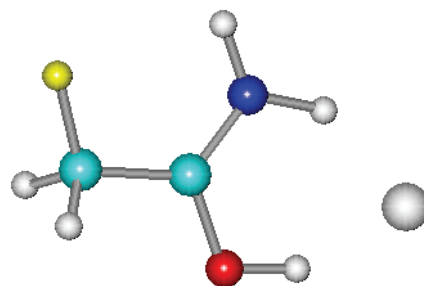


Рисунок 1 – Шаростержневая модель  $FCH_2CONH_2 \cdot HCl$

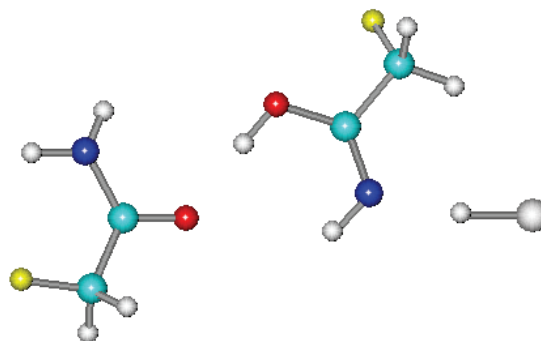


Рисунок 2 – Шаростержневая модель  $2FCH_2CONH_2 \cdot HCl$  (несимметричного строения)

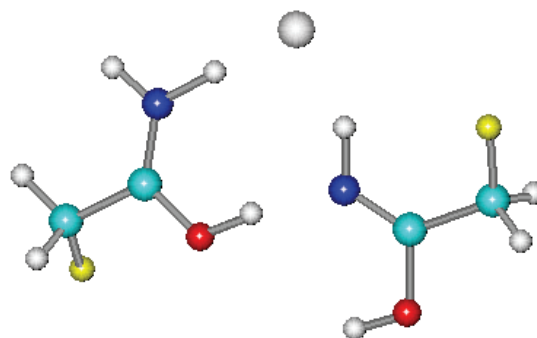


Рисунок 3 – Шаростержневая модель  $2FCH_2CONH_2 \cdot HCl$  (симметричного строения)

Сравнение величин данных электронных характеристик позволяет сделать следующие выводы.

В модельных молекулах эквимолекулярного состава на атоме карбонильного кислорода величина электронной плотности и отрицательного эффективного заряда уменьшается при протонировании молекулы амида неорганическими кислотами в ряду:  $\text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$ .

Понижение электронной плотности на атоме

кислорода объясняется смещением части ее со связи  $\text{C}=\text{O}$  на образование ковалентной полярной связи с протоном неорганической кислоты. Наименьшее значение электронной плотности и наименьший отрицательный заряд на атоме карбонильного кислорода в молекуле амида, взаимодействующей с йодоводородной кислотой (таблица 1).

**Таблица 1** – Величины электронных плотностей

№	Соединение	О		N		F		$\text{H}^+$
		1-я мо-лек.	2-я мо-лек.	1-я мо-лек.	2-я мо-лек.	1-я мо-лек.	2-я молек.	
1	$\text{FCH}_2\text{CONH}_2$	6,3281	-	5,0022	-	7,1258	-	-
2	$\text{FCH}_2\text{CONH}_2 \cdot \text{HCl}$	6,2910	-	4,9160	-	7,1301	-	0,6673
3	$\text{FCH}_2\text{CONH}_2 \cdot \text{HBr}$	6,2574	-	4,7782	-	7,1271	-	0,6697
4	$\text{FCH}_2\text{CONH}_2 \cdot \text{HI}$	6,2188	-	4,7492	-	7,1231	-	0,6754
5	$2 \text{FCH}_2\text{CONH}_2 \cdot \text{HCl}$	6,2829	6,4342	5,2068	4,9493	7,1341	7,1363	0,7495
6	$2 \text{FCH}_2\text{CONH}_2 \cdot \text{HBr}$	6,2357	6,4664	4,8454	4,9534	7,1118	7,1400	0,6951
7	$2 \text{FCH}_2\text{CONH}_2 \cdot \text{HI}$	6,2312	6,4668	4,7420	4,9437	7,1113	7,1254	0,7009
8	$2 \text{FCH}_2\text{CONH}_2 \cdot \text{HCl}$	6,2539	6,2690	5,3388	4,9671	7,1290	7,1178	0,7844
9	$2 \text{FCH}_2\text{CONH}_2 \cdot \text{HBr}$	6,2362	6,2695	5,2174	4,8724	7,1326	7,1172	0,7806
10	$2 \text{FCH}_2\text{CONH}_2 \cdot \text{HI}$	6,2336	6,2607	5,2509	4,7779	7,1251	7,1149	0,7798

Примечание: 1 №№ 5-7 Симметрично расположенные молекулы фторацетамида по отношению к протону неорганической кислоты.

Это объясняется тем, что связь между атомом водорода и атомом йода в йодоводородной кислоте слабее, т.к. область перекрывания электронных облаков находится далеко от ядра атома йода (по сравнению с хлороводородной и бромоводородной кислотами), поэтому протон легче отрывается от  $\text{I}^-$ -иона, чем от  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Br}^-$ -ионов.

Таким, образом в молекуле гидройодида фторацетамида в большей степени происходит «гашение» отрицательного заряда атома карбонильного кислорода положительным зарядом протона кислоты, в результате наибольшего перекрывания электронных облаков с образованием короткой  $\sigma$ -связи  $\text{O}-\text{H}^+$ , чем в гидрохлориде и гидробромиде амида.

Электронная плотность на аминном азо-

те в молекуле фторацетамида при протонировании его всеми взятыми для исследования неорганическими кислотами понижается относительно исходного амида в ряду: гидрохлорид – гидробромид – гидройодид фторацетамида. Понижение электронной плотности на атоме азота приводит к возрастанию положительного эффективного заряда на данном атоме.

Наибольшее понижение электронной плотности (наибольший положительный эффективный заряд) на атоме азота в молекуле амида вызывает присоединение к ней молекулы йодоводородной кислоты (таблицы 1, 2). Наименьший положительный заряд (большая величина электронной плотности) на атоме азота наблюдается при протонировании амида хлороводородной кислотой (таблица 2).

**Таблица 2** – Величины электронных зарядов, q.e.z.

№	Соединение	О		N		F	
		1-я молек.	2-я молек.	1-я молек.	2-я молек.	1-я молек.	2-я молек.
1	$\text{FCH}_2\text{CONH}_2$	-0,3281	-	-0,0022	-	-0,1258	-
2	$\text{FCH}_2\text{CONH}_2 \cdot \text{HCl}$	-0,2910	-	0,0840	-	-0,1301	-
3	$\text{FCH}_2\text{CONH}_2 \cdot \text{HBr}$	-0,2574	-	0,2218	-	-0,1271	-
4	$\text{FCH}_2\text{CONH}_2 \cdot \text{HI}$	-0,2188	-	0,2508	-	-0,1231	-

Продолжение таблицы 2

5	$2\text{FCH}_2\text{CONH}_2 \cdot \text{HCl}$	-0,2829	-0,4342	-0,2068	0,0507	-0,1341	-0,1363
6	$2\text{FCH}_2\text{CONH}_2 \cdot \text{HBr}$	-0,2357	-0,4664	0,1546	0,0466	-0,1118	-0,1400
7	$2\text{FCH}_2\text{CONH}_2 \cdot \text{HI}$	-0,2312	-0,4668	0,2580	0,0563	-0,1113	-0,1254
8	$2\text{FCH}_2\text{CONH}_2 \cdot \text{HCl}$	-0,2539	-0,2690	-0,3388	0,0329	-0,1290	-0,1178
9	$2\text{FCH}_2\text{CONH}_2 \cdot \text{HBr}$	-0,2362	-0,2695	-0,2174	0,1276	-0,1326	-0,1172
10	$2\text{FCH}_2\text{CONH}_2 \cdot \text{HI}$	-0,2336	-0,2607	-0,2509	0,2221	-0,1251	-0,1149

Это объясняется «захватом» атома водорода аминогруппы ионом кислотного остатка с образованием более короткой ковалентной связи между ними.

Сравнение величин электронных плотностей и эффективных зарядов на гетероатомах в протонированных молекулах фторацетамида в мольном отношении амид:кислота 2:1 показывает следующее.

В молекулах симметричного строения состава 2:1 на атомах кислорода первой протонированной молекулы амида происходит уменьшение электронной плотности, а также отрицательного заряда по абсолютной величине во всех соединениях.

Во второй молекуле амида электронная плотность и отрицательный заряд на атоме карбонильного кислорода значительно увеличивается не только по сравнению с первой молекулой амида, но в сравнении с исходным амидом.

Наименьшее значение электронной плотности атома кислорода в первой молекуле амида происходит при протонировании амида йодоводородной кислотой. Наибольшая электронная плотность и отрицательный заряд атома кислорода карбонильной группы в первой молекуле амида наблюдается в случаях протонирования амида хлороводородной кислотой. Это объясняется стерическими факторами и электронной природой, вступающих в реакцию с фторацетамидом неорганических кислот.

Разница между значениями электронных плотностей и эффективных зарядов на атомах карбонильного кислорода обеих молекул фторацетамида значительна. Неравномерность распределения электронной плотности на атомах кислорода двух молекул амида и, следовательно, неравноценность гашения отрицательного заряда на атомах карбонильного кислорода в общем электроотрицательном поле, создаваемом неподеленными парами электронов карбонильных атомов кислорода в соединении состава 2:1 говорит о асимметричности расположения протона кислоты между молекулами амида.

Уменьшение электронной плотности и эффективного заряда ( $q$ ) на атоме карбонильного кислорода в первой молекуле фторацетамида объясняется образованием более короткой ковалентной полярной связи между атомом карбонильного кислорода и протоном неорганической кислоты.

Во второй молекуле амида длина связи  $\text{O}-\text{H}^+$  намного длиннее, чем в первой молекуле амида, и по своей природе относится к водородной, что вносит свои изменения в распределение электронной плотности и  $q$  не только на атоме кислорода, но и на атоме азота аминогруппы.

На атоме азота аминогруппы амида в гидробромиде и гидройодиде бис(фторацетамида) происходит уменьшение электронной плотности и наблюдается концентрация положительного эффективного заряда, причем, в первой молекуле амида величина электронной плотности намного ниже, чем во второй молекуле амида (таблицы 1, 2).

В соединении с хлороводородной кислотой электронная плотность на атоме азота аминогруппы в первой протонированной молекуле больше (концентрация отрицательного заряда), чем во второй и исходной молекуле фторацетамида. Это объясняется тем, что в гидрохлориде бис(фторацетамида) происходит образование самой короткой химической связи между атомом водорода первой аминогруппы и ионом хлора, в результате чего происходит отток электронной плотности со связи  **$\text{N}-\text{H}$  на атом азота, на котором**, в итоге, увеличивается концентрация отрицательного эффективного заряда.

В целом во второй молекуле фторацетамида во всех протонированных моделях атом азота аминогруппы имеет положительный эффективный заряд. В первых молекулах амида величина положительного эффективного заряда на атоме аминного азота значительно выше, чем на атоме азота второй молекулы амида.

Таким образом, включение в состав соединения второй молекулы амида приводит к значительному изменению зарядовых характеристик

на всех атомах его обеих молекул, кроме того, из результата анализа зарядовых характеристик на изучаемых гетероатомах в молекулах фторацетамида можно сделать вывод о неравноценном распределении электронных плотностей, эффективных зарядов на атомах карбонильного кислорода и аминного азота в сравнении первой и второй молекул фторацетамида между собой.

Это доказывает наличие асимметрии в расположении протона кислоты между молекулами фторацетамида, а также корректность расчетов данных электронных характеристик полученных квантово-химическим методом.

Сопоставление величин электронных плотностей и эффективных зарядов на гетероатомах в протонированных моделях амидов несимметричного строения состава 2:1 приводит к следующим выводам.

В соединениях несимметричного строения состава 2:1 на атомах кислорода обеих молекул фторацетамида происходит уменьшение электронной плотности и отрицательного эффективного заряда относительно исходного амида (в первой молекуле меньше значение, чем во второй). Значительное уменьшение названных характеристик на атоме кислорода объясняется перераспределением электронной плотности со связи C=O на образование новой полярной ковалентной связи атома кислорода с протоном неорганической кислоты.

В тоже время в симметричных моделях амида осуществляется взаимное влияние близко расположенных атомов кислорода карбонильных групп обеих молекул, которые «соперничают» друг с другом в притяжении протона неорганической кислоты.

Уменьшение электронной плотности и отрицательного заряда на атоме кислорода во второй молекуле фторацетамида объясняется тем, что атом карбонильного кислорода во второй молекуле «захватывает» атом водорода аминогруппы первой молекулы с образованием водородной связи N...H-O, **в результате чего часть электронной плотности затрачена на образование общей связи O-H**, правда в данном случае уменьшение величины данной электронной характеристики происходит в меньшей степени, чем в случае протонирования первой молекулы амида.

Во второй молекуле фторацетамида несимметричного строения электронная плотность и  $q$  на атоме карбонильного кислорода значительно

меньше, чем во второй молекуле амида симметричного строения. Это объясняется различным типом связи, образующейся между молекулами амида: N...H-O и O-H...O, в разной степени влияющими на распределение электронной плотности на атомах в протонированных молекулах амида.

Сравнение величин электронной плотности и эффективных зарядов ( $q$ ) **на атоме азота аминогруппы** при протонировании исследуемого амида (состав 2:1 несимметричного строения) показывает нижеследующее.

Относительно исходного амида электронная плотность и  $q$  **на атоме азота аминогруппы в несимметричных молекулах** в первой протонированной молекуле амида в целом увеличивается.

Увеличение электронной плотности на атоме азота аминогруппы в первой молекуле амида, при протонировании молекул амида неорганическими кислотами, объясняется присоединением второй молекулы амида и электронным характером образования связи между молекулами амида N...H-O, **в результате чего атом водорода аминогруппы «притягивается» атомом карбонильного кислорода второй молекулы**, что и приводит к оттоку части электронной плотности со связи N-H на атом азота аминогруппы, при этом связь N-H «растягивается» и образуется короткая ковалентная связь O-H между молекулами фторацетамида.

Во второй молекуле фторацетамида на атоме азота аминогруппы электронная плотность увеличивается относительно исходного амида и наблюдается концентрация отрицательного эффективного заряда в соединении, протонированном хлороводородной кислотой.

Наибольшее значение электронной плотности на атоме азота второй молекулы амида в гидрохлориде бис(фторацетамида) объясняется «оттягиванием» атома водорода аминогруппы ионом хлора, как более электроотрицательными по сравнению с азотом (относительная электроотрицательность атомов O – 3,5; Cl – 3,1; N – 3,0 [4]), в результате чего происходит отток электронной плотности со связи N-H и **увеличивается электронная плотность на атоме аминного азота второй молекулы фторацетамида**, по этой причине намного увеличивается длина связи N-H и **образуется более короткая ковалентная связь между атомом водорода и кислотным остатком хлороводородной кислоты**.



Величины электронных характеристик на атоме фтора амида в соединениях со всеми кислотами различного состава изменяется незначительно.

### Заключение

Таким образом, анализ рассчитанных квантово-химическим методом РМЗ электронных характеристик соединений фторацетамида с неорганическими кислотами HCl, HBr, HI позволяет сделать вывод о наличии закономерности влияния электронного и пространственного строения неорганической кислоты, присоединение второй молекулы фторацетамида, характер образующейся связи между молекулами амида (симметричного и несимметричного строения), на изменение электронных характеристик молекулы фторацетамида и, что все они в принципе могут быть использованы в качестве индексов

при оценке относительной реакционной способности исследуемого амида и амидкислот состава 1:1 и 2:1.

### Литература

- 1 Нурахметов Н.Н. Амидкислоты //Итоги науки и техники. Серия Физическая химия. – Москва: ВИНТИ, 1989. – Т.4. – 64 с.
- 2 Омарова Р.А., Оспанов Х.К. Научные основы реакционной способности алкиламидов при взаимодействии с неорганическими кислотами и перспективы практического использования новых алкиламидкислот. – Алматы: Қазақ университеті, 2000. – 208 с.
- 3 Кларк Т. Компьютерная химия. – Москва: Мир, 1990. – 383 с.
- 4 Глинка Н.Л. Общая химия. – Москва: ИНТЕГРАЛ-ПРЕСС, 2003. – 728 с.

Р.А. Омарова<sup>1</sup>, Е.Н. Таутова<sup>2</sup>, А.С. Хамитова<sup>2</sup>, Р.Ш. Еркасов<sup>3</sup>, О.А. Бижон<sup>2</sup>  
**Протондалған фторацетамидтің электрондық құрылысына сипаттама**

Аталған жұмыста фторацетамидтің электрондық құрылысына протондау процесінің тәуелділігінің бар-жоғын анықтау мақсатында, протондалмаған фторацетамидтің электрондық параметрлерін және оның протондалған түрлерін анықтауға арналған квантты-химиялық есептеулер жүргізілген. Квантты-химиялық есептеулер полуэмпирикалық квантты-химиялық әдіс РМЗ арқылы жүргізілді. Есептеулер нәтижесінде мынадай қорытынды жасалды: электронды құрылысты бейорганикалық қышқылдарға заңды әсер етуі, фторацетамидтің екінші молекуласын қосып алуы, амид және фторацетамид молекуласының арасындағы байланыс.

**Түйін сөздер:** протондалған фторацетамид, квантты-химиялық есептеулер, галогенсутектік қышқылдар, молекулалардың электрондық сипаттамалары, амид.

R.A.Omarova<sup>1</sup>, E.N.Tautova<sup>2</sup>, A.S.Khamitova<sup>2</sup>, Sh.Erkasov<sup>3</sup>, O.A.Bijon<sup>2</sup>  
**The characteristics of electronic structure of protonizing fluorine acetamide**

The quantum-chemical calculations for definition of electronic parameters of non-prononized fluorine acetamide and its protonized forms have been made in the work in order to reveal the existence the protonizing in dependence on the electronic structure of fluorine acetamide depending on the effect of halogen hydrogen acids different in nature and structure. The quantum-chemical calculations were carried out with semi empirical quantum-chemical method PM3. It was established the influence regularity of nonorganic acid structure, the joining of the second fluorine acetamide molecule, the character of forming connection between the molecules of amide on the changing of electronic characteristics of fluorine acetamide molecule.

**Ключевые слова:** prononized fluorine acetamide, quantum-chemical calculations, halogen hydrogen acids, electronic characteristics of molecule, amide.