

Касимова Д.С.

ГЛУТАМИНАТ ЛИТИЙДИН ЦИНК ХЛОРИДИ МЕНЕН БОЛГОН КОМПЛЕКСТИК  
БИРИКМЕСИНЕ КВАНТТЫК- ХИМИЯЛЫК ЭСЕПТОО

Касимова Д.С.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ  
ДИГЛУТАМИНАТА ЛИТИЯ ХЛОРИДА ЦИНКА

D.S.Kasimova

QUANTUM-CHEMICAL CALCULATIONS OF THE COMPLEX COMPOUND OF ZINC  
CHLORIDE LITHIUM DIGLUTAMINATA

УДК:546 (575.2) (04)

Кванттык - химиялык методду колдонуу менен глутаминат литийдин жана анын цинк хлориди менен болгон комплекстик бирикмесинин зарядынын эффективүүлүгү нол, байланышынын узундугун, байланыш аралык бурчуна жана байланыш тартибине кванттык- химиялык эсептөө жүргүзүлдү. Жыйынтыгында глутаминат литийдин эки молекуласы цинк иону менен болгон комплексинде карбоксил группасынын кычкылтеги жана аминогруппанын азоту менен бидентатно координацияланат.

С использованием квантово-химического метода анализа рассчитаны значения эффективных зарядов, длина связей, межсвязевые углы, порядок связи квантово-химический расчетом как глутамината лития, так и его координационного соединения с хлоридом цинка. Установлено, что в комплексе две молекулы глутамината лития координируются бидентатно к иону цинка через атом кислорода карбоксильной группы и через атом азота аминогруппы.

With the use of quantum-chemical methods of analysis calculated values of the effective charges, bond lengths, bond order of quantum-chemical calculations as glutaminata lithium and its coordination compound with zinc chloride. Found that two molecules in the complex glutaminata lithium ion coordinated to the bidentate zinc through an oxygen atom of the carboxyl group and a nitrogen atom of the amino group.

Одной из актуальных проблем современной химии является изучение строения молекул. В квантовой химии описание строения молекул основано на взаимодействии неразличимых электронов в молекулах и

Из анализа экспериментальных исследований [1], хлорид цинка образует с глутамином лития комплексы следующего состава: хлорид цинка – лиганд (L) в соотношении 1:2. Учитывая вышеприведенное исследование электронного строения свободной молекулы глутамината лития, можно предположить образование пятичленных хелатных металлоциклов для хлорида цинка с глутамином лития.

Координация глутамината лития к атому цинка в комплексе состава металл лиганд (1:2) осуществляется через атом кислорода карбоксильной группы и азот аминной группы с образованием пятичленного металлоцикла (рис.1,2).

Поскольку структура данного комплекса в литературе не описана, нами проведена квантово-

химическая оптимизация его геометрических параметров. Рассчитаны длины связей и межсвязевые углы, порядок связи и эффективность зарядов (табл.1,2,3).

Если сопоставить длины связей молекулы глутамината лития, рассчитанные в одном приближении, и комплекса, то можно отметить следующее: при координации с атомом металлокомплексообразователя связи

$C_1-O_1$  и  $C_2-N$  удлиняются от 1,3561 до 1,37Å<sup>0</sup> и от 1,4712 до 1,49Å<sup>0</sup>, соответственно, и укорачивается только связь  $O_1-N$  от 0,2773 до 0,952 Å<sup>0</sup>.

Рассчитан порядок связей глутамината лития и диглутамината лития хлорида цинка. При наличии в комплексе металлоциклов связей  $C_1-O_1$ ,  $C_1=O_2$  и  $C_2-N$  они становятся менее прочными по отношению к глутаминату лития. Порядок связей  $C_1-O_1$ ,  $C_1=O_2$  и  $C_2-N$  равен 1,0403W; 1,8553 W; 0,9900 W; а в комплексе - 0,9648; 1,7793; 0,9681. Значения порядка связей Zn- N; Zn -  $O_1$  равны 0,1410; 0,2593.

Из сопоставления величин длин и порядков связей глутамината лития и его комплекса с цинком при комплексообразовании происходит ослабление связей  $C_1-O_1$ ,  $C_1=O_2$ ,  $C_2-N$  и упрочнение связей Zn- N и Zn -  $O_1$ .

Если сравнить межсвязевые углы глутамината лития с его комплексом, то межсвязевые углы  $O_2C_1O_1$ ;  $O_2C_1C_2$ ;  $NC_2C_3$ ;  $NC_2C_1$ ;  $OZnN$ ;  $ZnNC_2$  отличаются от прямого угла максимально на 7-10°.

В табл. даны значения эффективных зарядов на атомах комплекса  $2LiC_5H_8NO_4 \cdot ZnCl_2$ .

Образование комплекса приводит к перераспределению электронной плотности в лиганде таким образом, что заряды на атомах кислорода  $O^1$  (CO) и азота (N), через которые происходит координация молекулы к атому цинка, становятся более положительными (-0,365Å<sup>0</sup> в глутаминате лития и 0,347Å<sup>0</sup> в комплексе на атоме кислорода; - 0,350 Å<sup>0</sup> меняет свой заряд на -0,216 Å<sup>0</sup> на атоме азота;  $O^1(OH)$  - 0,350 Å<sup>0</sup> до 0,266 Å<sup>0</sup>). Заряд на атоме углерода незначительно повышается с 0,438 до 0,458.

Рассчитанные значения эффективных зарядов на атомах молекулы глутамината лития показывают, что отрицательные заряды сосредоточены на атомах кислорода, азота, а положительные - на атомах водорода, углерода, лития и цинка.

Расчетно-теоретическое исследование проведено квантово-химическим методом ZINDO [ 2,3]. Структура комплексного соединения хлорид цинка - глутаминат лития и его сравнительный анализ показывают, что молекула глутамината лития сохраняет свое плоское строение и в координационных соединениях (рис. 1,2).

В комплексе две молекулы глутамината лития координируются бидентатно к иону цинка через атом кислорода карбоксильной группы и через атом азота аминогруппы. Эти предположения подтверждаются и при расчете геометрической структуры комплекса глутаминат лития - хлорид цинка.

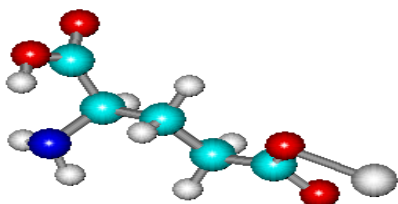


Рис.1. Равновесная конфигурация глутамината лития

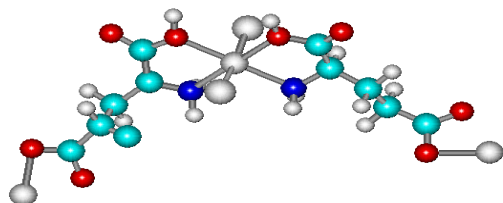


Рис.2. Равновесная конфигурация комплексного соединения диглутамината лития хлорида цинка [ZnCl<sub>2</sub> · 2C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>4</sub>Li]

Квантово-химический расчет комплексного соединения диглутамината лития хлорида цинка [ZnCl<sub>2</sub> · 2C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>4</sub>Li]

Таблица 1

Эффективные заряды атомов глутамината лития и комплексного соединения диглутамината лития хлорида цинка [ZnCl<sub>2</sub> · 2C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>4</sub>Li]

Атомы	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>4</sub> Li]	ZnCl <sub>2</sub> · C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>4</sub> Li
N <sup>1</sup>	-0,350	-0,216
H <sup>1</sup> (NH <sub>2</sub> )	0,148	-0,200
H <sup>2</sup> (NH <sub>2</sub> )	0,149	-0,182
O <sup>1</sup> (OH)	-0,350	-0,266
O <sup>1</sup> (CO)	-0,365	-0,347
C <sup>1</sup> (CO)	0,438	0,458
C <sub>2</sub> <sup>1</sup>	0,035	0,040
C <sub>3</sub> <sup>1</sup>	-0,050	-0,032
C <sub>4</sub> <sup>1</sup>	-0,149	-0,139
C <sub>5</sub> (CO)	0,519	0,521
O <sub>3</sub> (CO)	-0,439	-0,434
O <sub>4</sub> (OH)	-0,435	-0,437
H(OH) <sup>1</sup>	0,232	-0,437
H(OH) <sup>2</sup>	0,329	-0,429
L <sub>1,2</sub>	0,329	0,340;
H <sub>1,2</sub> (C <sub>3</sub> -H)	0,051	0,055;
	0,054	0,073

Таблица 2

Длина и порядок связи глутамината лития и комплексного соединения диглутамината лития хлорида цинка [ZnCl<sub>2</sub> · 2C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>4</sub>Li]

Связи	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>4</sub> Li]	ZnCl <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>4</sub> Li			
	Расчетн.	Расчетн.	C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1,5558	1,493 1,550
Zn-Cl		2,275 2,269	C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1,5589	1,509 1,564
Zn-N		2,256 2,251	C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1,5429	1,546 1,544
Zn-O <sub>1</sub>		2,222 2,205	C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	1,5358	1,535 1,536
O <sub>1</sub> -H	0,9773	0,952 0,952	C <sub>5</sub> -O <sub>4</sub>	1,287	1,284 1,285
C <sub>1</sub> -O <sub>1</sub>	1,3561	1,370 1,369	C <sub>5</sub> -O <sub>3</sub>	1,2847	1,284 1,286
C <sub>1</sub> =O <sub>2</sub>	1,2284	1,229 1,227	O <sub>3</sub> -Li	2,0658	2,062 2,067
C <sub>2</sub> -N	1,4712	1,439 1,490	C <sub>3</sub> -H	1,1132	1,114

Таблица 3

Валентные углы глутамината лития и комплексного соединения диглутамината лития хлорида цинка [ZnCl<sub>2</sub> · 2C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>4</sub>Li]

Угол, град.	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>4</sub> Li]	ZnCl <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>4</sub> Li			
	Расчетн.	Расчетн.	NC <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	113,296	121,549 114,20
ClZnO		88,185 88,810	C <sub>2</sub> C <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	114,73	112,97 114,883
ClZnN		92,199 92,474	HC <sub>3</sub> C <sub>4</sub>	109,44	107,793 109,706
OZnN		75,437 74,433	C <sub>3</sub> C <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	116,129	122,392 122,594
ClZnCl		172,554	O <sub>4</sub> C <sub>5</sub> O <sub>3</sub>	114,965	115,206 115,402
ZnO <sub>1</sub> C <sub>1</sub>		117,69 119,43	C <sub>5</sub> OL <sub>1</sub>	90,636	90,523 90,618
O <sub>2</sub> C <sub>1</sub> O <sub>1</sub>	115,145	118,121 117,525	C <sub>4</sub> C <sub>5</sub> O <sub>4</sub>	120,56 124,47	122,406 122,248
ZnNC <sub>2</sub>		114,181 123,994			

В комплексе две молекулы глутамината лития координируются бидентатно к иону цинка через атом кислорода ОН группы и через атом азота аминогруппы. При этом в комплексе атомные группировки ZnOC<sub>1</sub>C<sub>2</sub>N образуют пятичленные циклы, которые расположены в одной плоскости, а ионы хлора располагаются им перпендикулярно образуя октаэдрические комплексы. Энергия образования комплекса: ΔH<sub>обр</sub> = -119072.77 ккал/моль

Дипольные моменты: μ=14,86 D.

**Литература**

1. Касьмова Д.С. Синтез и фармакологические исследования литийсодержащих комплексов L- глутаминовой кислоты и треонина с хлоридами цинка и кобальта // Здоровоохранение Кыргызстана.-2008.- № 4. -С.144-147.
2. Кларк Т. Компьютерная химия. –М.: Мир, 1990. С.381.
3. Бурштейн К.Я., Шорыгин П.П. Квантово-химические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии. –М.: Наука, 1989. –103 с.

Рецензент: д.х.н., Турдумамбетов К.Т.