

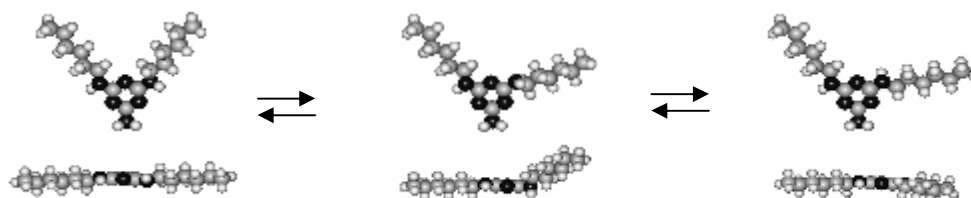
Швед А.А. (ДонНУ), Тицький Г.Д. (ІнФОВ НАН України), Висоцький Ю.Б. (ДонНТУ)

ПЕРЕХІДНИЙ СТАН ІЗОМЕРИЗАЦІЇ 2C₆H₁₃-МЕЛАНІНУ

Велика кількість біологічних процесів засновані на законах біологічного молекулярного розпізнавання шляхом комплементарності водневих зв'язків. Системи з новими властивостями та функціями можуть бути синтезовані використовуючи специфічну композицію одного чи двох видів мономерів на засадах принципу комплементарності. Тому першочергове завдання є визначення структури мономерів та їх перехідних станів. Метою цієї роботи є вивчення структури деяких конформерів 2C₆H₁₃-меланіну та термодинамічних параметрів їх ізомеризації.

Розрахунок електронної структури та енергії виконано напівемпіричним методом РМ3 в наближенні обмеженого методу Хартрі-Фока за допомогою комплексу квантово-хімічних програм HyperChem 7.0, а термодинамічні параметри та структуру перехідного стану за допомогою комплексу програм Морас-2000. Пошук конформерів було проведено у режимі координати внутрішнього обертання змінюючи величину торсійного кута –N-C-N-H молекулярного фрагмента в діапазоні від 0 до 360 градусів з кроком 5 градусів.

Побудована залежність стандартної ентальпії утворення конформацій від величини торсійного кута –N-C-N-H фрагмента. На шляху мінімальної енергії виявлено два мінімуми та дві сідлові точки (вони є еквівалентними). Геометрія вихідного, кінцевого конформеру і перехідного стану представлені на рисунку. Там же наведено розраховані термодинамічні параметри досліджених структур.



Конформер 1	Перехідний стан	Конформер 2
$\Delta H^0_{298} = -128,58$ (кДж/моль)	$\Delta H^0_{298} = -98,19$ (кДж/моль)	$\Delta H^0_{298} = -128,69$ (кДж/моль)
$S^0_{298} = 545,11$ (Дж/К·моль)	$S^0_{298} = 548,10$ (Дж/К·моль)	$S^0_{298} = 547,19$ (Дж/К·моль)
$\Delta G^0_{298} = -290,99$ (кДж/моль)	$\Delta G^0_{298} = -261,52$ (кДж/моль)	$\Delta G^0_{298} = -291,75$ (кДж/моль)

Параметри вихідного і кінцевого конформеру мало відрізняються один від одного. ΔG вихідного (-290,99 кДж/моль) і кінцевого (-291,75 кДж/моль) майже однакові. Розрахована константа рівноваги ($K=1,49$) показує, що система стабільна та існує у вигляді рацемату у співвідношенні 40,2 на 59,8%. Геометрія конформерів і перехідного стану відрізняється, здебільше, за рахунок кута –N-C-N-H. Конформер 1 та 2 лежать в одній площині, як це видно з рисунку, на відміну від перехідного стану, в якому один з алканових фрагментів виходить з площини триазидного кільця.

Виходячи з наведених даних для вільної енергії активації прямої реакції, маємо $\Delta G^{\ddagger}_{пр} = 29,47$ кДж/моль, а для зворотної реакції ізомеризації $\Delta G^{\ddagger}_{зв} = 30,23$ кДж/моль. Бачимо, що активаційні бар'єри визначаються не ентропійним, а ентальпійним фактором.

Література

1. D.Vollhardt // J. Adv in Col and Int Sci., 2005;63:80.
2. Lehn J-M. // Angew Chem Int Ed Engl., 1990;29:1304.

О Швед А.А., Тицький Г.Д., Висоцький Ю.Б., 2007