

**КВАНТОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ  
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ  $Co^{2+}$ -НИКОТИНОВАЯ  
КИСЛОТА В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО  
ВЕЩЕСТВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИХ  
МЕТОДОВ РАСЧЕТА**

**А. К. ДОВЛАТЯН<sup>1</sup>, А. Г. КАЗАРЯН<sup>2</sup>, Л. Р. АРУТЮНЯН<sup>1</sup>,  
Г. Г. БАДАЛЯН<sup>1</sup> и Р. С. АРУТЮНЯН<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Ереванский государственный университет  
Армения, Ереван, 0025, ул. А. Манукяна, 1

<sup>2</sup> Ванадзорский государственный университет  
Армения, Ванадзор, 2001, ул. Тиграна Меца, 36

E-mail: lusinehar@ysu.am

Поступило 15 II 2017

Проведены молекулярно-механические и полуэмпирические квантохимические исследования комплексообразования в системе  $Co^{2+}$  – никотиновая кислота – поверхностно-активное вещество (пентадецилсульфонат натрия). Установлено, что энергетически более выгодна координация  $Co^{2+}$  с атомом азота молекулы никотиновой кислоты. Выявлено, что в присутствии пентадецилсульфоната натрия уменьшается устойчивость комплекса, что согласуется с экспериментальными данными.

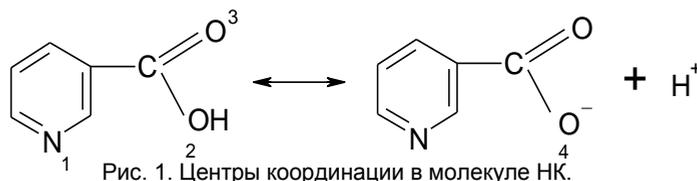
Рис. 3, табл. 4, библиографические ссылки 21.

Проблемы молекулярных взаимодействий и комплексообразования в растворах занимают значимое место в химии и биологии. В современной теории растворов при рассмотрении различных вопросов часто применяются квантохимические методы. Результаты квантохимического моделирования дают ценную информацию, которую невозможно, крайне трудно или слишком дорого получить экспериментально. К тому же, квантохимические расчеты позволяют провести сравнительный анализ эффективности действия реагентов. Применение квантохимических методов для изучения процессов, протекающих в многокомпонентных системах, какими являются процессы комплексообразования, дает возможность выявить механизм образования химических связей.

Целью работы является осуществление с применением соответствующих программ молекулярно-механических и полуэмпирических квантохимических исследований комплексообразования в системе  $\text{Co}^{2+}$  – никотиновая кислота – пентадецилсульфонат натрия для выяснения механизма образования комплексов. Ранее комплексообразование в системе  $\text{Co}^{2+}$  – никотиновая кислота – пентадецилсульфонат натрия нами было изучено экспериментально [1,2], и результаты представленной работы позволяют сопоставить полученные теоретические данные с экспериментальными. Выбор системы обусловлен тем, что комплекс  $\text{Co}^{2+}$  – никотиновая кислота является биологически активной системой и применяется в медицине [3], а пентадецилсульфонат натрия (ПДСН), имеющий анионный характер, принимает эффективное участие в процессе комплексообразования [1,2].

Основными задачами изучения процесса комплексообразования являются выявление состава комплекса, выяснение механизма образования химических связей между лигандом и центральным атомом и определение устойчивости полученного комплекса.

Комплексообразование  $\text{Co}^{2+}$  с никотиновой кислотой (НК) достаточно хорошо изучено, однако мнения исследователей о механизме образования связей между  $\text{Co}^{2+}$  и НК расходятся [4-6]. В молекуле НК имеются четыре вероятных центра координации с металлом-ионом для комплексообразования (рис. 1). Следовательно, трудно однозначно определить, с каким из вероятных центров происходит координация.



Выявление механизма комплексообразования намного усложняется, когда процесс протекает в присутствии поверхностно-активного вещества (ПАВ), в данном случае в присутствии ПДСН. Отметим, что изучение действия ПАВ на реакции комплексообразования имеет и научное, и прикладное значение [7-13].

## Экспериментальная часть

**Результаты и их обсуждение.** С помощью программы HyperChem 8.0 были проведены квантохимические расчеты комплексообразования  $\text{Co}^{2+}$  с НК в отсутствие и в присутствии ПДСН, рассчитаны энергетические и структурные характеристики комплексов, определены параметры, характеризующие геометрическое строение молекул, а также с

помощью полуэмпирического метода была произведена оптимизация геометрических структур рассматриваемых комплексов. Для оптимизации геометрических структур комплексов был использован алгоритм Полак-Рибера с точностью градиента энергии 0.01 ккал/моль.

Комплексообразование было изучено полуэмпирическим квантохимическим методом (метод Хюккеля) в условиях вакуума, с применением поля ZINDO/1. Силовое поле ZINDO/1 является разновидностью метода INDO, который используется для расчета энергий и основных параметров, характеризующих молекулы, содержащие атомы переходных элементов [14-17].

Расчеты показали, что в системе  $\text{Co}^{2+}$  – НК (в отсутствие ПДСН) образуются комплексы, которые различаются по структуре и стойкости. Значения энергетических параметров этих комплексов (общая энергия образования комплекса  $E_{\text{общ}}$ , энергия связывания при комплексообразовании  $E_{\text{связ}}$ , энергия взаимодействия при комплексообразовании  $E_{\text{взаим}}$ , общая энтальпия комплексообразования  $\Delta H_{\text{общ}}$ , энтальпия взаимодействия при комплексообразовании  $\Delta H_{\text{взаим}}$  [15,18]) представлены в табл. 1, из данных которой следует, что координация  $\text{Co}^{2+}$  более выгодна с атомом азота НК (центр №1, рис. 1) и сравнительно менее выгодна с ионом кислорода карбоксильной группы молекулы НК (центр №4, рис. 1).

Таблица 1

**Значения энергетических параметров оптимизированных структур комплексов  $\text{Co}^{2+}$ -НК в отсутствие ПДСН, рассчитанные в условиях вакуума с применением поля ZINDO/1**

№	Комплексы	$E_{\text{общ}}$ кДж/моль	$E_{\text{связ}}$ кДж/моль	$\Delta H_{\text{общ}}$ кДж/моль	$\Delta H_{\text{взаим}}$ кДж/моль	$E_{\text{взаим}}$ кДж/моль	RMS GRAD
1	коорд. связь $\text{Co}^{2+}$ -НК за счет кислорода да двойной связи	-174160.32	-10616.27	-6822.88	-4512.74	-89639.66	0.09
2	коорд. связь $\text{Co}^{2+}$ -НК за счёт $\text{O}^-$ карбоксильной группы	-173770.29	-10828.58	-7139.40	-4671.39	-89249.62	0.06
3	коорд. связь $\text{Co}^{2+}$ -НК за счет ОН группы	-174472.8	-10928.69	-7135.31	-4667.30	-89952.13	0.09
4	коорд. связь $\text{Co}^{2+}$ -НК за счет атома N	-174653.79	-11109.74	-7316.36	-4848.35	-90133.12	0.05

$$E_{\text{взаим}} = E(\text{комплекс})_{\text{общ.}} - E(\text{Co}^{2+})_{\text{общ.}} - E(\text{НК})_{\text{общ.}} - E(\text{H}_2\text{O})_{\text{общ.}}$$

$$\Delta H_{\text{взаим}} = \Delta H(\text{комплекс})_{\text{общ.}} - \Delta H(\text{Co}^{2+})_{\text{общ.}} - \Delta H(\text{НК})_{\text{общ.}} - \Delta H(\text{H}_2\text{O})_{\text{общ.}}$$

Результаты квантохимических расчетов комплексообразования  $\text{Co}^{2+}$  – НК в присутствии ПДСН приведены в табл. 2. Расчеты проводились для трех комплексных систем  $\text{Co}^{2+}$  – НК (комплексы №1, №3, №4, см. табл. 1), для которых сравнительно выгодно комплексообразование, а также для системы  $\text{Co}^{2+}$  – ПДСН, т. к. катион  $\text{Co}^{2+}$  с анионом ПДСН ( $\text{PDC}^-$ ) может образовать соединение  $\text{Co}(\text{PDC})_2$ . Анализ данных табл. 2 показывает, что, во-первых, исходя из значений энергии взаимодействия в присутствии ПДСН исследуемые системы по изменению устойчивости можно расположить в ряду: №4>№3>№1. Эти данные свидетельствуют о том, что в присутствии ПДСН координация  $\text{Co}^{2+}$  с атомом азота НК энергетически более выгодна, как и в отсутствие ПДСН (табл. 1). Во-вторых, в присутствии ПДСН процесс комплексообразования становится эндотермическим, указывая на переход системы в сравнительно неустойчивое состояние.

Таблица 2

**Значения энергетических параметров оптимизированных структур  $\text{Co}^{2+}$ –НК–ПДСН, рассчитанные в условиях вакуума с применением поля ZINDO/1**

№	Комплексы	$E_{\text{общ.}}$ кДж/моль	$E_{\text{связ.}}$ кДж/моль	$\Delta H_{\text{общ.}}$ кДж/моль	$\Delta H_{\text{взаим.}}$ кДж/моль	$E_{\text{взаим}}$ кДж/моль	RMS GRAD
1	комплекс №1 + ПДСН	-287986.06	-24300.90	-16083.93	+ 3824.04	+ 23103.93	0.09
3	комплекс №3 + ПДСН	-287461.94	-24260.60	-16121.98	+ 3669.48	+ 22949.33	0.05
4	комплекс №4 + ПДСН	-288550.03	-24746.36	-16503.54	+ 3488.43	+ 22768.34	0.05
5	$\text{Co}^{2+}$ - ПДСН	-245481.42	-26061.23	-1711.65	-9401.49	-12366.00	0.05

\* номера комплексов см. в табл. 1

Оптимальные структуры комплексов были рассмотрены также в условиях электростатического поля в отсутствие и в присутствии ПДСН. На рис. 2 приведены результаты оптимизации структур комплексов  $\text{Co}^{2+}$  – НК в отсутствие ПДСН, которые подтверждают, что координация через атом азота НК более выгодна. Это объясняется тем, что в комплексе №4 доминируют электростатические силы взаимодействия по сравнению с другими комплексами. В присутствии ПДСН этот комплекс становится менее стабильным (рис. 3). По-видимому, введение ПДСН в систему способствует ее дестабилизации. Такой вывод был сделан и на основании экспериментальных исследований [1,2]. Было выявлено, что константа устойчивости комплекса  $\text{Co}^{2+}$ -НК №4 в отсутствие ПДСН равна  $5.01 \cdot 10^6$ , а в присутствии ПДСН –  $7.90 \cdot 10^4$  ( $t = 22^\circ\text{C}$ ). Установлено также, что в присутствии ПДСН увеличивается число молекул

НК во внутренней сфере комплекса. Например, в отсутствие ПДСН соотношение  $\text{Co}^{2+}:\text{НК}$  в комплексе №4 равно 1:2, а в присутствии ПДСН – 1:4. Возможно также, что металл-ионы, например  $\text{Co}^{2+}$ , могут с анионом ПДСН ( $\text{ПДС}^-$ ) образовать соединение  $\text{Co}(\text{ПДС})_2$ , которое с комплексами может образовать ассоциаты. Все это влияет на устойчивость комплекса, приводя к его дестабилизации. Отметим, что подобная закономерность установлена и для других металл-ионов и лигандов [1,2].

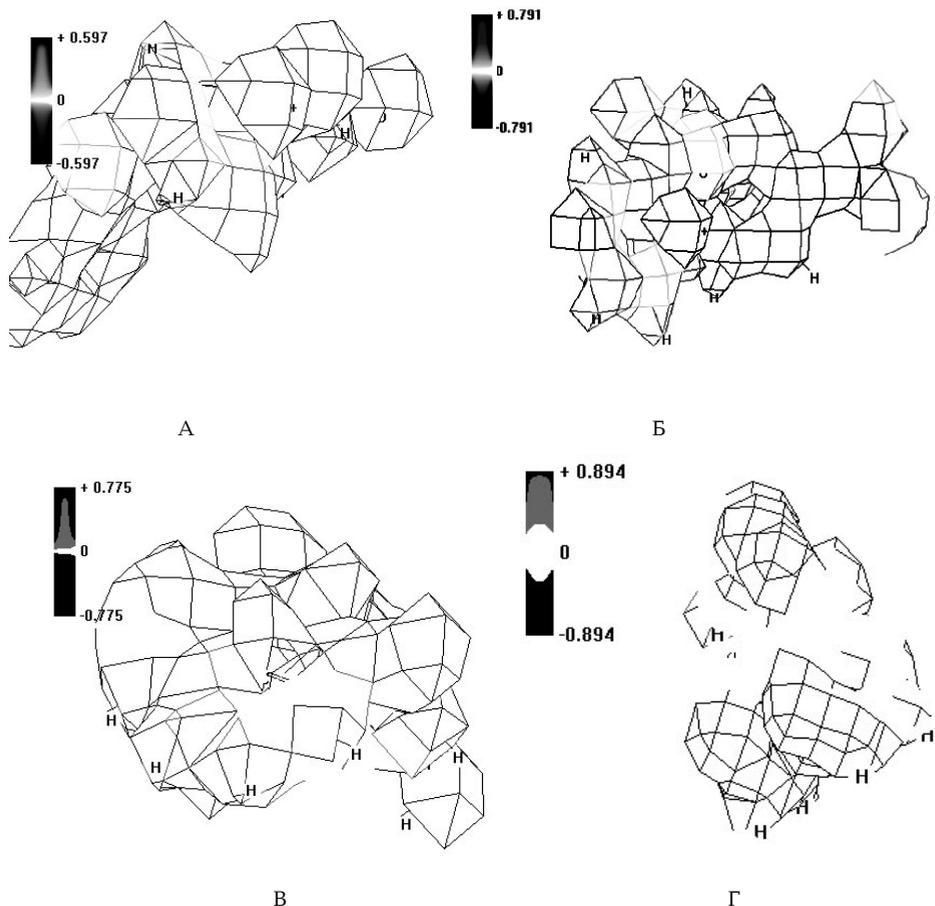


Рис. 2. 3D оптимизированные структуры комплексов  $\text{Co}^{2+}$ -НК в электростатическом поле в отсутствие ПДСН: А) комплекс, связь в котором образовалась за счет атома кислорода двойной связи НК; Б) комплекс, связь в котором образовалась за счет  $\text{O}^-$  карбоксильной группы НК; В) комплекс, связь в котором образовалась за счет  $\text{OH}$ -группы НК; Г) комплекс, связь в котором образовалась за счет атома азота НК.

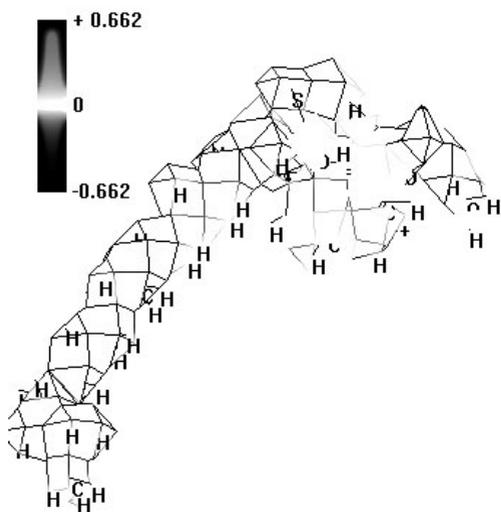


Рис. 3. 3D изображение оптимизированной структуры комплекса (г) (см. рис. 2) в присутствии ПДСН в электростатическом поле.

Полученные результаты имеют прикладное значение. Во-первых, в присутствии ПАВ можно целенаправленно увеличить число биологически активных лигандов во внутренней сфере комплекса. Во-вторых, присутствие ПАВ в комплексообразующих системах приводит к уменьшению устойчивости комплексов, что представляет определенный интерес как для биологических систем, так и для фармации [3].

Энергии молекулярных орбиталей (МО) в полуэмпирическом методе непосредственно рассчитываются как собственные значения одно-электронных операторов Фока. Наибольший интерес представляют высшие заполненные (Ев.з.) и низшие свободные (Ен.с.) МО, т. к. многие свойства молекул зависят от вида этих орбиталей. В частности, применяя теорему Кумпаса, по значениям энергий Ев.з. и Ен.с. можно оценить первый потенциал ионизации ( $I_p = -E_{v.z.}$ ), сродство к электрону ( $A = E_{n.c.}$ ) и энергетическую щель ( $\Delta E = -E_{n.c.} - E_{v.z.}$ ), которые определяют донорно-акцепторные и окислительно-восстановительные свойства молекул. Вид предельной МО дает возможность судить о механизме органической реакции, т. к. электрофильная атака в основном происходит при высоких значениях Ев.з., а нуклеофильная — при максимальных значениях Ен.с. Кроме того, две молекулы предпочитают взаимодействовать при максимальных значениях перекрытия орбиталей [19,20].

Впервые для комплексов  $Co^{2+} - НК$  в отсутствие и в присутствии ПДСН были проведены квантохимические расчеты базовых показателей Ев.з. и Ен.с., абсолютной жёсткости ( $\eta$ ), абсолютной мягкости ( $S$ ), значений электроотрицательности ( $\chi$ ) с использованием уравнений Пирсона и Парри [20,21]:

$$\chi = \frac{I + A}{2} \quad (1), \quad \eta = \frac{I - A}{2} \quad (2), \quad S = \frac{I}{\eta}. \quad (3)$$

В табл. 3 и 4 приведены данные квантохимических расчетов параметров реакционной способности комплексов  $\text{Co}^{2+}$  – НК в отсутствие и в присутствии ПДСН. Анализируя полученные данные, можно отметить, что комплексы  $\text{Co}^{2+}$  – НК в отсутствие ПДСН характеризуются малыми значениями абсолютной жесткости (предельно высокое значение абсолютной жесткости должно быть не менее 8 ЭВ). Подобные низкие значения реакционной способности исследуемых комплексов говорят о высокой химической активности и предрасположенности к нуклеофильным свойствам. Из данных, приведенных в табл. 3, также следует, что комплексы №1 и №4 характеризуются низкими значениями абсолютной мягкости (0.16 ЭВ и 0.224 ЭВ, соответственно), высокими значениями Ев.з. и абсолютной жесткости ( $\eta$ ) (-11.27 ЭВ и -5.42 ЭВ, 6.215 ЭВ и 4.45 ЭВ, соответственно). Согласно этим данным, изученные системы можно отнести к «жесткому» классу соединений, которые могут эффективно взаимодействовать с «жесткими» субстратами.

Таблица 3

**Квантохимические параметры реакционной способности комплексов  $\text{Co}^{2+}$ –НК в отсутствие ПДСН**

Комплекс (см. табл.1.)	$E_{в.з.}$ ЭВ	$E_{н.с.}$ ЭВ	$E_{расч.}$ ЭВ	$I$ , ЭВ	$A$ , ЭВ	$\chi$ , ЭВ	$\eta$ , ЭВ	$S$ , ЭВ <sup>-1</sup>
№ 1	-11.27	+1.16	12.43	11.27	-1.16	5.06	6.22	0.16
№ 2	-5.29	+3.34	8.63	5.29	-3.34	0.98	4.32	0.23
№ 3	-4.75	+4.09	8.84	4.75	-4.09	0.33	4.42	0.23
№ 4	-5.42	+3.67	9.09	5.42	-3.67	0.88	4.45	0.22

Таблица 4

**Квантохимические параметры реакционной способности комплексов  $\text{Co}^{2+}$ –НК в присутствии ПДСН**

Комплекс	$E_{в.з.}$ ЭВ	$E_{н.с.}$ ЭВ	$E_{расч.}$ ЭВ	$I$ , ЭВ	$A$ , ЭВ	$\chi$ , ЭВ	$\eta$ , ЭВ	$S$ , ЭВ <sup>-1</sup>
№1 + ПДСН	-5.84	+2.52	8.36	5.84	-2.52	1.66	4.18	0.24
№3 + ПДСН	-4.49	+2.65	7.14	4.49	-2.65	0.92	3.57	0.28
№4 + ПДСН	-3.27	+2.08	5.35	3.27	-2.08	0.60	2.68	0.37

Из данных, приведенных в табл. 4, следует, что выявленные закономерности в отсутствие ПДСН сохраняются и в ее присутствии (например, в ряду комплексов № 1÷4  $\eta$  уменьшается, а  $S$  – растет).

Таким образом, теоретическое изучение комплексообразования в системе  $\text{Co}^{2+}$  – НК в присутствии ПДСН дополняет и подтверждает ранее сделанные предположения на основе экспериментальных исследований о механизме комплексообразования в изученной системе.

**$\text{Co}^{2+}$ -ՆԻԿՈՏԻՆԱԹՔՈՒ ՏՄԱԿԱՐԳՈՒՄ ԿՈՄՊԼԵՔՍԳՈՅԱՅՄԱՆ  
ՔՎԱՆՏԱՄԵԽՆԱԿԱԿԱՆ ՄՈԴԵԼԱՎՈՐՈՒՄԸ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒԹԱՅԻՆ  
ԱԿՏԻՎ ՆՅՈՒԹԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ ԿԻՍԱԼՄՊԻՐԻԿ ԵՂԱՆԱԿՆԵՐԻ  
ԿԻՐԱՌՄԱՄԲ**

**Ա. Կ. ԴՈՎԼԱԹՅԱՆ, Ա. Ն. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Լ. Ռ. ՆԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ,  
Գ. Գ. ԲԱԴԱԼՅԱՆ և Ռ. Ս. ՆԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ**

*Իրականացվել է  $\text{Co}^{2+}$ -նիկոտինաթթու-մակերևութային ակտիվ նյութ (նատրիումի պենտադեցիլսուլֆոնատ) համակարգում կոմպլեքսազոյացման մոլեկուլային-մեխանիկական և կիսաէմպիրիկ քվանտաքիմիական ուսումնասիրություն: Հաստատվել է, որ էներգետիկ տեսակետից առավել շահավետ է  $\text{Co}^{2+}$ -ի կոորդինացիան նիկոտինաթթվի մոլեկուլի ազոտի ատոմի հետ: Ցույց է տրվել, որ նատրիումի պենտադեցիլսուլֆոնատի ներկայությամբ փոքրանում է կոմպլեքսի կայունությունը, ինչը համընկնում է փորձարարական ավյալների հետ:*

**QUANTUM-CHEMICAL SIMULATION OF COMPLEX FORMATION  
IN THE SYSTEM  $\text{Co}^{2+}$ -NICOTINIC ACID IN THE PRESENCE  
OF SURFACTANT BY SEMI-EMPIRICAL METHODS**

**A. K. DOVLATYAN<sup>1</sup>, A. H. GHAZARYAN<sup>2</sup>, L. R. HARUTYUNYAN<sup>1</sup>,  
G. G. BADALYAN<sup>1</sup> and R. S. HARUTYUNYAN<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Yerevan State University

1, A. Manoukyan Str., 0025, Yerevan, Armenia

<sup>2</sup> Vanadzor State University

36, Tigran Mets Str., 2001, Vanadzor, Armenia

E-mail: lusinehar@ysu.am

Molecular-mechanical and semi-empirical quantum-chemical studies for the complex formation in system  $\text{Co}^{2+}$ -nicotinic acid–surfactant (sodium pentadecylsulfonate) were carried out. It is established that energetically more favorable is coordination of  $\text{Co}^{2+}$  with nitrogen atom of nicotinic acid molecule. It is shown that in the presence of sodium pentadecylsulfonate the stability of the complex decreases which is in good agreement with experimental data.

**ЛИТЕРАТУРА**

- [1] Казарян А.Г., Арутюнян Р.С., Зейтагян Г.М., Арутюнян Л.Р. // Физико-химия полимеров, 2014, вып. 20, с. 294.
- [2] Казарян А.Г. Автореф. дисс. "Комплексообразование в системах биоион ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ )-биолиганд (никотиновая кислота, пиридоксин)-пентадецилсульфонат натрия-вода" канд. хим. наук, Ереван, 2015.
- [3] Чистяков Ю.В. Основы бионеорганической химии. М., КолосС, 2007, 539 с.

- [4] *Köse D.A.* // ЖНХ, 2007, т. 52, №9, с. 1480.
- [5] *Zsakó J., Pokol G., Novák Cs., Várhelyi Cs., Dobó A., Liptay G.* // J. Therm. Anal. Cal., 2001, v. 64, p. 843.
- [6] *Icbudak H., Olmez H., Yesilel O.Z., Aslan F., Naumov P., Jovanovski G., Ibrahim A.R., Usman A., Fun H.K., Chantrapromma S., Ng S.W.* // J. Mol. Struct., 2003, v. 675, p. 255.
- [7] *Савин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н.* Поверхностно-активные вещества. М., Наука, 1991, 252с.
- [8] *Пилипенко А.Т., Тананайко М.М.* Разнолигандные и разнометалльные комплексы и их применение в аналитической химии. М., Химия, 1983, 222 с.
- [9] *Скворцова Е.А.* Автореф. дисс. "Реакции комплексообразования кобальта (II) и никеля (II) с участием гидрофобных лигандов в растворах мицеллообразующих поверхностно-активных веществ" канд. хим. наук, Казань, 2001.
- [10] *Ибрагимова З.З.* Автореф. дисс. "Процесс ассоциации и комплексообразования ряда переходных металлов с комплексонами, ароматическими кислотами и диаминами в растворах анионных и неионных ПАВ" канд. хим. наук, Казань, 1998.
- [11] *Stevens G.W., Perera J.M., Grieser F.* // Curr. Opin. Coll. Inter. Sci., 1997, v. 2, p. 629.
- [12] *Hebrant M., Francois N., Tondre C.* // Coll. Surf. A., 1998, v. 143, p. 77.
- [13] *Belsare G.W., Zade A.B., Kalbende P.P., Belsare P.U.* // Der Pharma Chemica, 2012, v. 4, p. 1226.
- [14] *Jurca T., Marian E., Cavalu S.* // Rev. Chim., 2009, v. 60, p. 320.
- [15] *Ikizikler A.A., Abbasoğlu R., Saltek N., Şerifova M.* // Tr. J. Chem., 1997, v. 21, p. 353.
- [16] *Muhyedeen B.R.J.* // Iraqi J. Chem., 2002, v. 28, p. 1.
- [17] *Попл Дж.А.* // УФН, 2002, т. 172, №3, с. 349.
- [18] *Choe J.I., Kim K., Chang S.K.* // Bull. Korean Chem. Soc., 2000, v. 21, p. 465.
- [19] *Блатов В.А., Шевченко А.П., Пересыпкина Е.В.* Полуэмпирические расчетные методы квантовой химии. Учебное пособие. Самара, Универс-групп, 2005, 32 с.
- [20] *Mazurkiewicz J., Tomasik P.* // Natural Science, 2010, v. 2, p. 1195.
- [21] *Riahi S., Eynollahi S., Ganjali M.R.* // Int. J. Electrochem. Sci., 2009, v. 4, p. 1128.