

А. А. Сикачина

Балтийский Федеральный Университет имени И. Канта

аспирант

sikachina@list.ru

С.М.Белоглазов

Балтийский Федеральный Университет имени И. Канта

профессор, доктор химических наук

заслуженный деятель науки РФ

smbeloglazov@mail.ru

**АНАЛИЗ СТРОЕНИЯ АЗОТ- И ФОСФОРАЗТОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИХ
КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ В СРАВНЕНИИ С
НЕЭМПИРИЧЕСКИМ**

**The ANALYSIS of STRUCTURE NITROGEN And
PHOSPHONITROGENORGANIC SUBSTANCES BY RESULTS OF
SEMIEMPIRICAL QUANTOCHEMICAL CALCULATIONS In comparison
with not EMPIRICAL**

Цель исследования: Данное сообщение посвящено квантово-химическому исследованию дескрипторов уровня электронной структуры молекул, принадлежащих к классу фосфоновых кислот и их солей и интерпретации структуры молекул и их химического поведения в растворах, поскольку в дальнейших публикациях будет показана их роль как ингибирующих электрохимическую коррозию стали в сероводородной среде.

Методика постановки эксперимента: Числовые данные были получены в программе GAUSSIAN с использованием базисного набора 3-21G с введением поляризационных p- и d-орбиталей на всех атомах (3-21G*)/2, 3, 5/ с применением распространенной модификации гибридного функционала электронной плотности DFT/B3LYP, нужного для точного описания коррелированного движения электронов и наиболее точного определения дипольного момента. Проводилась предварительная оптимизация структуры молекулы методом молекулярной механики MM+ для снижения потенциальной энергии через программу HyperChem версии 8.0, а затем в базисе 3-21G программы GAUSSIAN; такой базис является стандартным в работах такого типа. Он также был выбран как компромиссный вариант между точностью расчета и как щадящий ресурсы компьютера.

В работе будут контролироваться следующие дескрипторы: парциальные эффективные заряды на гетероатомах анализом заселенности по Малликену, дипольные моменты, и жесткость реагента, задаваемая как $\eta = 0,5 (E_{НСМО} - E_{ВЗМО})$ не только неэмпирическим, но и полуэмпирическими: MNDO и PM3, которые далее будут сравниваться с принятым в качестве эталонного (поскольку позволяет достичь химической точности) неэмпирическим.

Обсуждение результатов. Энергии граничных орбиталей, жесткость молекул и дипольные моменты. Полученные результаты сведены в таблицу 1:

Табл. 1. Значения энергии граничных орбиталей, жесткости молекул и дипольных моментов

	OC1	OC2	OC3	OC4	OC5	OC6
PM3						
ЕВЗМО	-10,221	-9,292	-9,455	-9,245	-9,379	-9,374
ЕНСМО	0,283	0,483	0,187	0,263	0,428	0,376
η	9,252	4,887	4,821	4,754	4,903	4,875
μ	1,729	1,053	5,176	4,600	3,105	2,552
MNDO						
ЕВЗМО	-10,440	-10,173	-10,287	-9,938	-10,008	-10,118
ЕНСМО	-1,169	-1,132	-1,325	-1,390	-1,078	-1,169
η	5,804	5,652	5,806	5,664	5,543	5,643
μ	2,178	3,451	4,947	4,097	5,837	4,938
HF/DFT/B3LYP						
ЕВЗМО	-5,763	-5,356	-5,751	-5,111	-5,361	-6,684

Е _{НСМО}	0,018	1,643	1,334	1,289	1,829	0,487
η	2,890	3,500	3,543	3,200	3,595	3,585
μ	2,189	0,090	3,445	6,157	1,367	2,657

Данные фосфоновые кислоты, как видно из значений дипольного момента, являются весьма полярными соединениями, за исключением ОС₂, что верно, учитывая его симметричность и небольшое количество степеней свободы, вследствие короткости молекулы; подобное ему ОС₅ напротив имеет более высокую величину дипольного момента, поскольку 6 метиленовых групп дают многие степени свободы, порождаемые высокой склонностью к конформации. У ОС₂ и ОС₅ метод МПДП завышает дипольные моменты примерно в 3...5 раза, а РМЗ завышает их в 2...3 раза, что говорит о непригодности базиса VSTO-6G /5, 6 / для них, давая полностью противоречивые данные. ОС₁ корректно описывается этим базисом, лишь РМЗ немного занижает, а в ОС₃ — также немного завышает. Для ОС₁ это объясняется тем, что оно не содержит фосфор, и у полуэмпирических методов есть много экспериментальных данных на них, а в ОС₃ весовой вклад этого гетероатома еще не высок – их всего три. ОС₃ МПДП и РМЗ описывают одинаково, но с примерно двухкратным превышением. В ОС₄ наблюдается существенное занижение дипольного момента полуэмпирическими методами; два последних дают почти одинаковое распределение; ОС₄ является самым полярным по неэмпирическому, что указывает на прямую корреляцию дипольного момента с весовым вкладом фосфора и вкладом высокого положительного заряда. Для ОС₆ даются сходные величины дипольного момента у неэмпирического и полуэмпирического РМЗ, МПДП завышает таковой примерно в 2 раза. В целом, выбранные полуэмпирические методы неудовлетворительны для дипольного момента в этом классе; процент применимости в данной выборке для МПДП 17%, а для РМЗ 33% на качественном уровне («точно» / «не точно»), несмотря на то, что в ряде работ /3, 5, 6, 7/ они описываются как наиболее современные и надежные.

Высокий дипольный момент делает их легкими в использовании как ингибиторы микробиологической коррозии стали Ст3, поскольку их возможно растворять в воде – полярном растворителе среды Постгейта /7/.

При применении этих веществ они станут адсорбироваться на поверхности стали как лиганды — такой механизм защиты развивается в работах вроде /терюш, голяк, колес/. Это является практическим приложением правила, что при взаимодействии систем с замкнутыми электронными оболочками новые химические связи образуются в основном за счет взаимодействия высших заполненных (ВЗ или НО) и низших свободных (НС или LU) орбиталей. В целом видно, что энергия НО является достаточно низкой и они имеют высокую склонность к донированию электронов другим частицам, что позволяет отнести их к мягким реагентам с легкополяризуемой электронной парой на ВЗМО. Сродство к электрону, которое коррелируется с энергией НС, также низко. Поэтому эти молекулы могли бы эффективно встраивать свои электроны в d-оболочки металла, давая очень прочные поверхностно-адсорбционные комплексные соединения.

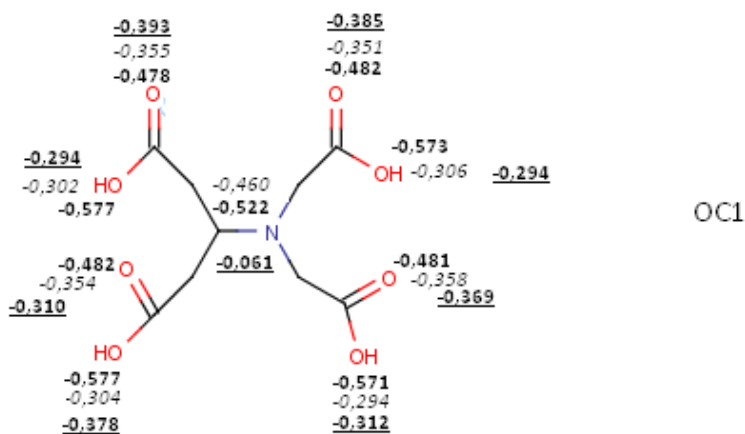
По качеству оценки энергия ВЗ отрицательная, а энергия НС положительная, поэтому именно неэмпирические методы адекватно оценивают сродство к электрону.

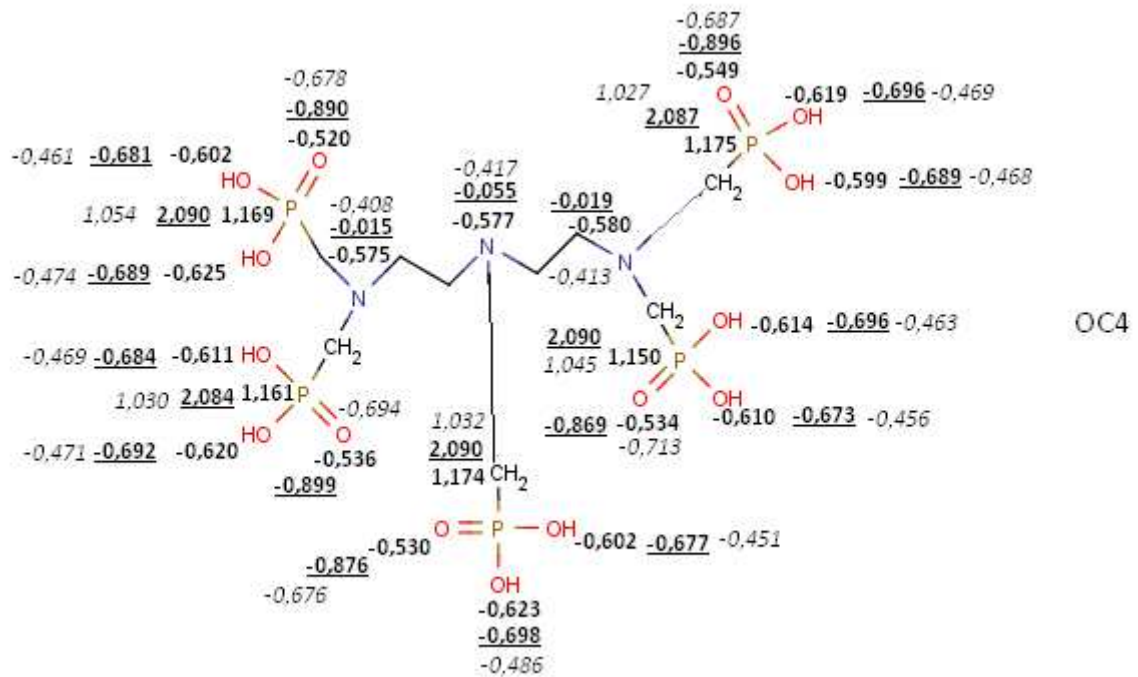
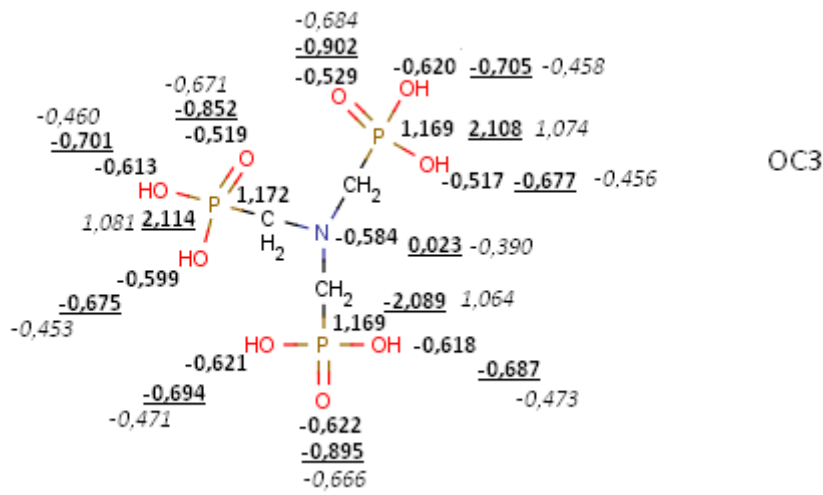
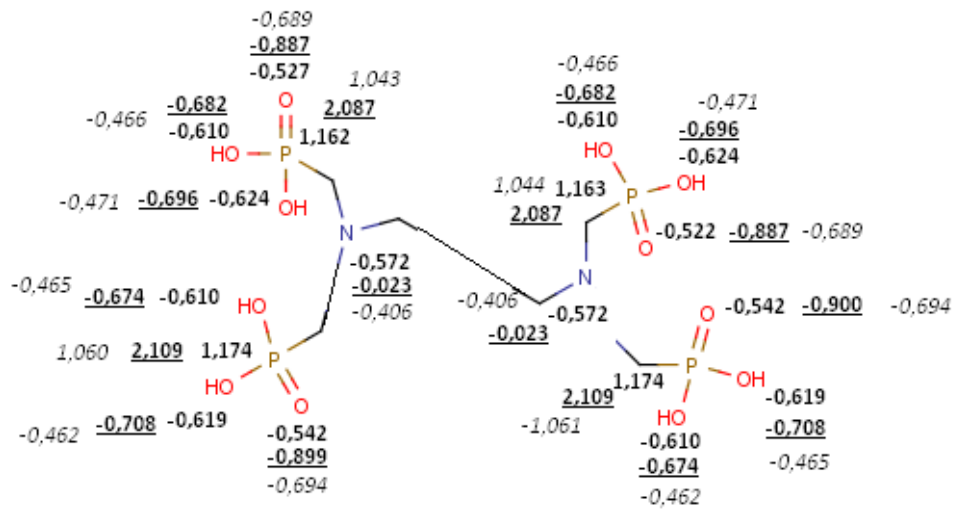
Согласно приведенным наблюдаемым данным, значение энергий ВЗМО в РМЗ и МПДП преувеличены в примерно 2 раза, причем в последнем более существенно. Сродство к электрону (энергия НСМО) описывается полуэмпирикой лучше, особенно в ОС3 и ОС4, где модуль данного вида энергии довольно близок у МПДП и неэмпирическим методом. Эта схожесть теряется у ОС5 (занижается) и ОС6 (завышается). Также явствует резкое завышение у ОС1 и занижение у ОС2. Метод РМЗ также хорошо описывает энергию НСМО в ОС6, в то время как в ОС2, ОС3, ОС4 и ОС5 эти энергии занижаются, а в ОС1, наоборот, завышается, но менее резко. В РМЗ наблюдается интересное явление: присутствие положительного знака

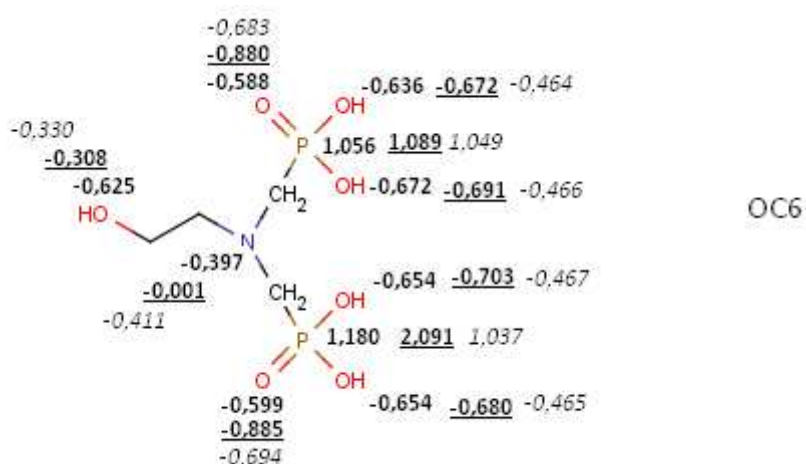
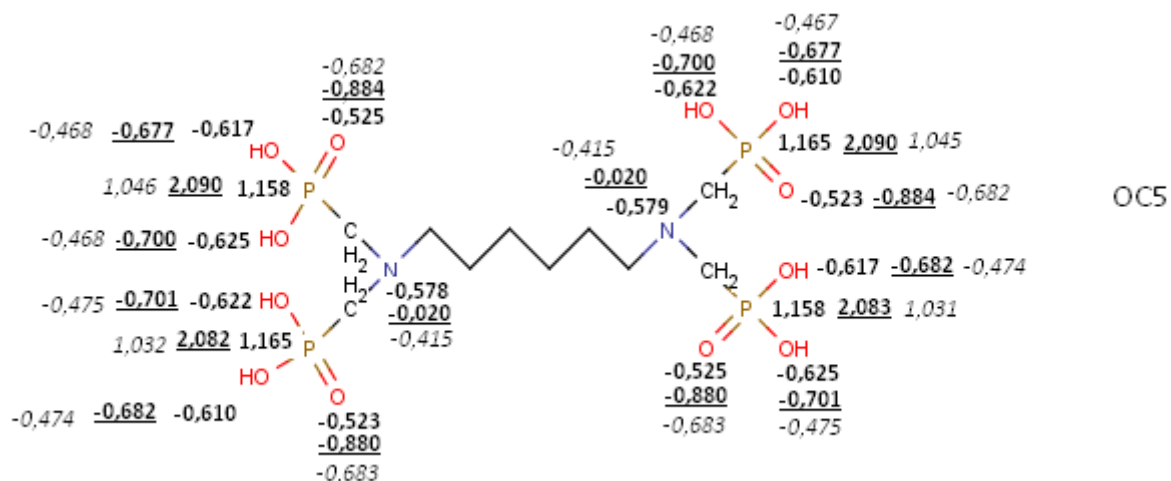
энергии НС, что, пожалуй, может применяться как предварительная предсказательная база для оценки сродства к электрону, учитывая, что РМЗ является щадящим к ресурсам компьютера /3, 5, 7/. В целом, применимость выбранных полуэмпирических методов для расчета данного дескриптора для МПДП и РМЗ равняется 33%.

Представления о жесткости молекулы является развитием идеи молекулярных квантовохимических дескрипторов. Этот параметр максимален при равновесной геометрии, прямо коррелирует мерой ароматичности, мерой термодинамической устойчивости /7/. В данном классе органических соединений основной вклад в величину этого дескриптора (в пределах 9...10 в РМЗ, 11 в МПДП, и 6...7 в неэмпирическом) вносит наличие равновесной оптимизированной геометрии и термодинамическая неустойчивость в растворе, порождаемая образованием цвиттер-ионов, что особенно проявляется, согласно неэмпирике, у ОС1 и ОС4.

Парциальные эффективные заряды на гетероатомах через анализ заселенностей по Малликену: Получившиеся результаты показаны ниже:





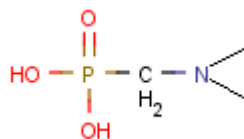


Примечание: данные обозначены начертанием: для МПДП курсивом, для РМЗ **жирным**, DFT **жирным**

Данный дескриптор важно рассмотреть постольку, поскольку они дают картину электростатической составляющей внутри отдельной молекулы — это дескрипторы зарядово-контролируемых реакций. Обращает на себя внимание отсутствие мезомерного эффекта по цепям молекул; склонность к нему наблюдается лишь в кислотных (фосфоновых и карбоксильных) группах. Индуктивный эффект объясняет большую схожесть зарядов на азоте и на кислороде у ОС2, ОС3, ОС4, ОС5; ОС1 и ОС6, благодаря своей структуре, выбиваются из этого ряда (поскольку у первого нет, а у второго очень мал весовой вклад атомов фосфора), чему способствует большое количество атомов фосфора в связи с его возросшим сродством к электрону (именно этот гетероатом даёт вклад в высокую энергию НС: более 1,6 эВ), которое порождено химической связью с кислородом и небольшим

отдалением атома азота. Здесь следует отметить, что высокий заряд на атоме фосфора придает сильную склонность к физической адсорбции на отрицательно заряженной поверхности железа (поскольку $\chi_{\text{Fe}} = -0.37 \text{ В}$) — а это первый этап в механизме защиты от электрохимической коррозии — поскольку адсорбционная способность при потенциале нулевого заряда максимальна [7]. В ОСЗ заряд азота наиболее высок, а в ОС6 крайне низок, что объяснимо, поскольку он один принимает электроны от трех атомов фосфора; в ОС6 эту роль принимает кислород гидроксильной группы в цепи, заведомо обедняя азот. Невысокий заряд азота в ОС3 также объясняется отсутствием фосфора.

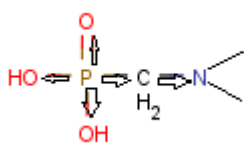
Такие авторы, как Голяк Ю.В., Колесникова Н.В. и проч. указывали на занижение полуэмпирическими методами парциальных эффективных зарядов на атомах, что реализуется и сейчас. Указанные выше тенденции сохранены в МПДП и РМЗ. Общим в структурах ОС2, ОС3, ОС4, ОС5, ОС6



является наличие группы атомов

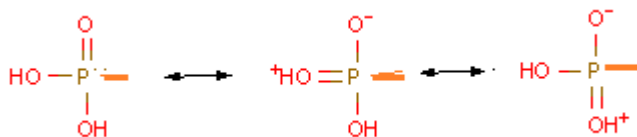
Судя по распределению

зарядов в неэмпирическом методе расчета, электронные эффекты можно описать как



т.е. с преобладанием индуктивного эффекта. Это

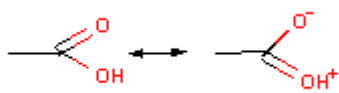
объяснит и повышенный положительный заряд на атоме фосфора и повышенный отрицательный заряд на кислороде. В МПДП электронные эффекты можно представить так:



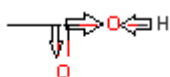
т.е. преобладает мезомерный эффект. Отсюда следует, что для данной выборки соединений такого класса неэмпирический метод лучше описывает индуктивный эффект (возможно, поскольку он является основным), но МПДП лучше показывает мезомерный эффект, что делает верной идею многих авторов / 1...6 / о необходимости полноценного квантовохимического исследования молекул. РМЗ же указывает (исходя из заряда на азоте) на высокую донорную активность атома азота, что здесь корректным не является, особенно у ОС3 и ОС6, из которых в последнем азот не заряжен, а в первом заряд даже более нуля.

Приведенные выше схемы объясняют схожесть зарядов по модулю и знаку на кислородах гидроксигрупп, что реализуется во всех выбранных методах, поэтому можно утверждать, что выбранные полуэмпирические методы в общем дают верное распределение зарядов.

В ОС1 нет фосфоновых кислотных групп, а имеется карбоксил, который также способен резонировать:



судя по распределению зарядов, МПДП и РМЗ также лучше выдают мезомерный эффект, поскольку на гидроксильном кислороде в них наблюдается низший по модулю заряд, чем на кислороде карбоксильном. В то же время неэмпирический метод показывает обратное распределение модулей величин зарядов, поэтому можно говорить о лучшем показании индуктивного эффекта:



где высокий заряд на гидроксильном кислороде реализуется из-за оттока электронной плотности от атомов водорода. Таким образом, в описании парциальных эффективных зарядов на фосфоновой и карбоксильной группах принципиальных отличий нет.

БИБЛИОГРАФИЯ.

1. Гридчин С.Н., Базанов М.И. Анализ строения комплексонов по результатам полуэмпирических квантово-химических расчетов // Известия вузов. Химия и химическая технология, 2007. Т. 50, №2

2. Гридчин С.Н., Базанов М.И. Строение и термодинамические свойства комплексонов – производных этилендиаминтетрауксусной кислоты — Ивановский Государственный химико-технологический Университет — IV ШКОЛА СЕМИНАР КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ, Иваново, 2009
3. Костюков В.В., Хомутова Н.М. Сравнение методов расчета атомных зарядов ДНК-интеркалирующих ароматических молекул // Севастопольский Национальный Технический Университет. — ФІЗИКА БІОМОЛЕКУЛ І ІХ КОМПЛЕКСІВ, 2011
4. Мосунов А.А. Расчет электростатических зарядов и электростатической компоненты энергии димеризации молекул антиопухолевого антибиотика топотекана // Севастопольский Национальный Технический Университет. — ФІЗИКА БІОЛОГІЧНИХ СИСТЕМ І МОЛЕКУЛ, 2011
5. Терюшева С.А., Белоглазов Г.С., Белоглазов С.М. Производные 1,4-гидрохинона в роли ингибиторов коррозии и наводороживания стали в присутствии СРБ // Вестник Самарского Государственного Университета: естественнонаучная серия, 2011
6. Белякова М.В. Крылов Е.Н. Принцип максимальной жесткости в приложении к мета/пара-равновесиям ароматических сульфокислот — Ивановский Государственный химико-технологический Университет — IV ШКОЛА СЕМИНАР КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ, Иваново, 2009
7. Кларк Т. Компьютерная химия — М.: Мир, 1990; стр. 127-190