

КОМПЛЕКСОНЫ-ПОЛИАМИНОПОЛИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ: КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ И СТАТИСТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОЛИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ И ИХ СЕРИЙ

Сикачина А.А.,

аспирант; ФГАОУ ВПО «Балтийский Федеральный Университет имени И. Канта»
sikachina@list.ru

Аннотация. В приводимой статье показаны и интерпретированы квантовохимические дескрипторы электронной структуры и сгенерированные с их участием коэффициенты корреляции Пирсона для молекул класса аминополикарбонатов (комплексонов).

Ключевые слова: ингибирующее действие, квантовохимические дескрипторы, GAUSSIAN-09, сероводородная коррозия, сульфатредуцирующие бактерии, STATISTICA версии 7, метод DFT/B3-LYP (неэмпирический), полуэмпирические методы, оптимизированные молекулы.

KOMPLEKSONES-POLIAMINOPOLIKARBONIC ACIDS: QUANTOCHEMICAL AND STATISTICAL RESEARCH OF THE ISOLATED MOLECULAS AND THEIR SERIES

Sikachina A.A.,

the post-graduate student; FGAOU VPO "BALTIC FEDERAL UNIVERSITY OF THE NAME I. KANT"

Annotation. In resulted article are shown and interpreted quantochemical descriptors of electronic frame and the correlation coefficients of Pirson generated with their participation for class molculas aminopolycarbonic acids

Keywords: an inhibiting effect, quantochemical descriptors, GAUSSIAN-09, hydrosulphuric corrosion, sulfatreductional bacteria, STATISTICA 7, DFT/B3-LYP (not empirical), the semiempirical methods, the optimised molculas.

Введение: Систематизация данных об ингибирующем действии различных органических соединений (ОС) позволила многим ученым (Белоглазов, Иофа, Антропов и пр.) выявить многие закономерности структуры соединения, которые придают ему свойства, ингибирующие сероводородную коррозию металла. Прежде всего такое свойство зависит от наличия в структуре ОС гетероатомов, поскольку несение свободных электронных пар позволяет таким соединениям дозировать электронную плотность на незаполненные d-подуровни металла, давая поверхностные комплексы, в той или иной мере тормозящие катодную и анодную реакцию электрохимической коррозии с участием сероводорода. Как следствие, должно наблюдаться снижение скорости коррозии. В приводимом нами исследовании такие гетероатомы — это азот и кислород, причем первый обладает меньшей электроотрицательностью, что в работах [4,8] расценивается как положительный признак.

Цель работы: Цель публикуемого сообщения — показать взаимосвязь между защитным эффектом ингибитора микробиологической коррозии и структурой молекул серии ингибитора микробиологической сероводородной коррозии, порождаемой сульфатвосстанавливающими бактериями и структурой молекул серии ингибитора, точнее, квантовохимическими дескрипторами, значения которых напрямую зависят от структуры. Здесь будет проведена такая взаимосвязь между эффективными зарядами на гетероатомах, дипольным моментом, энергетической щелью, энергией граничных орбиталей, жесткостью молекулы и мягкостью молекулы. Также будут рассмотрены молекулярные эффекты в свете того, как их интерпретируют величины квантовохимических дескрипторов.

Методы проведения исследования: Вышеуказанная взаимосвязь выражена путем применения коэффициенты корреляции по Пирсону для концентраций ингибиторов 1, 2, 5, 10 ммоль/л

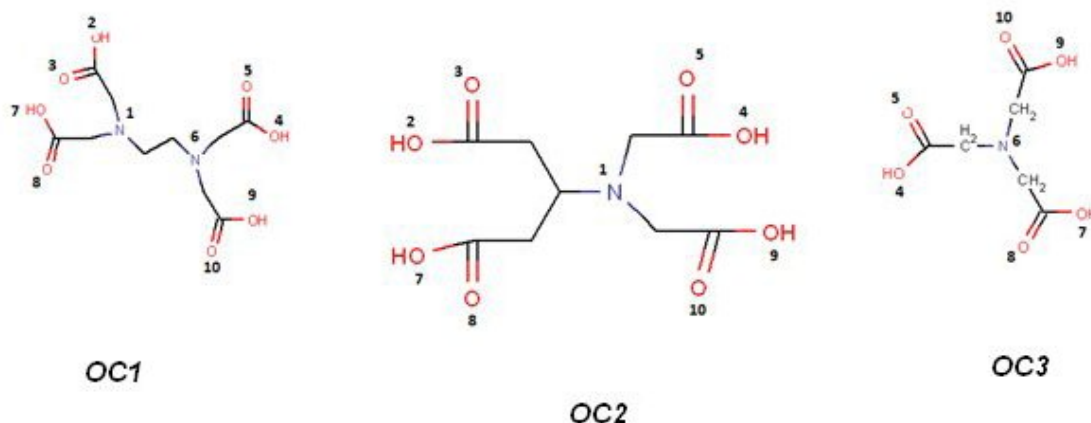


Рис. 1. Примененная нумерация гетероатомов структуры

в программном комплексе STATISTICA версии 7. В структуру расчетов были задействованы квантово-химические дескрипторы оптимизированных молекул, вычисленные неэмпирическим методом (по методу DFT/B3-LYP через базисный набор 3-21G*) и 2 полуэмпирическими: МПДП и РМЗ. Исследуемые 3 соединения были объединены в серию, исходя из общности их молекулярной структуры. Применена следующая атомная нумерация (рис. 1):

Результаты и обсуждения: Результаты, полученные по методу DFT/B3-LYP, обеспечивают химическую точность, бесконечно приближаясь к истинным молекулярным параметрам. Очевидно, что метод МПДП дает менее точные результаты, о чем свидетельствуют такие публикации, как /3, 5, 6 /. Дипольный момент (табл. 1) у OC2 – примерно 2,2D - по расчетам неэмпирическому и МПДП равен, РМЗ недооценивает этот дескриптор, а для OC1 и OC3 переоценивает. Для последнего указанные методы дают также примерно равные распределения μ .

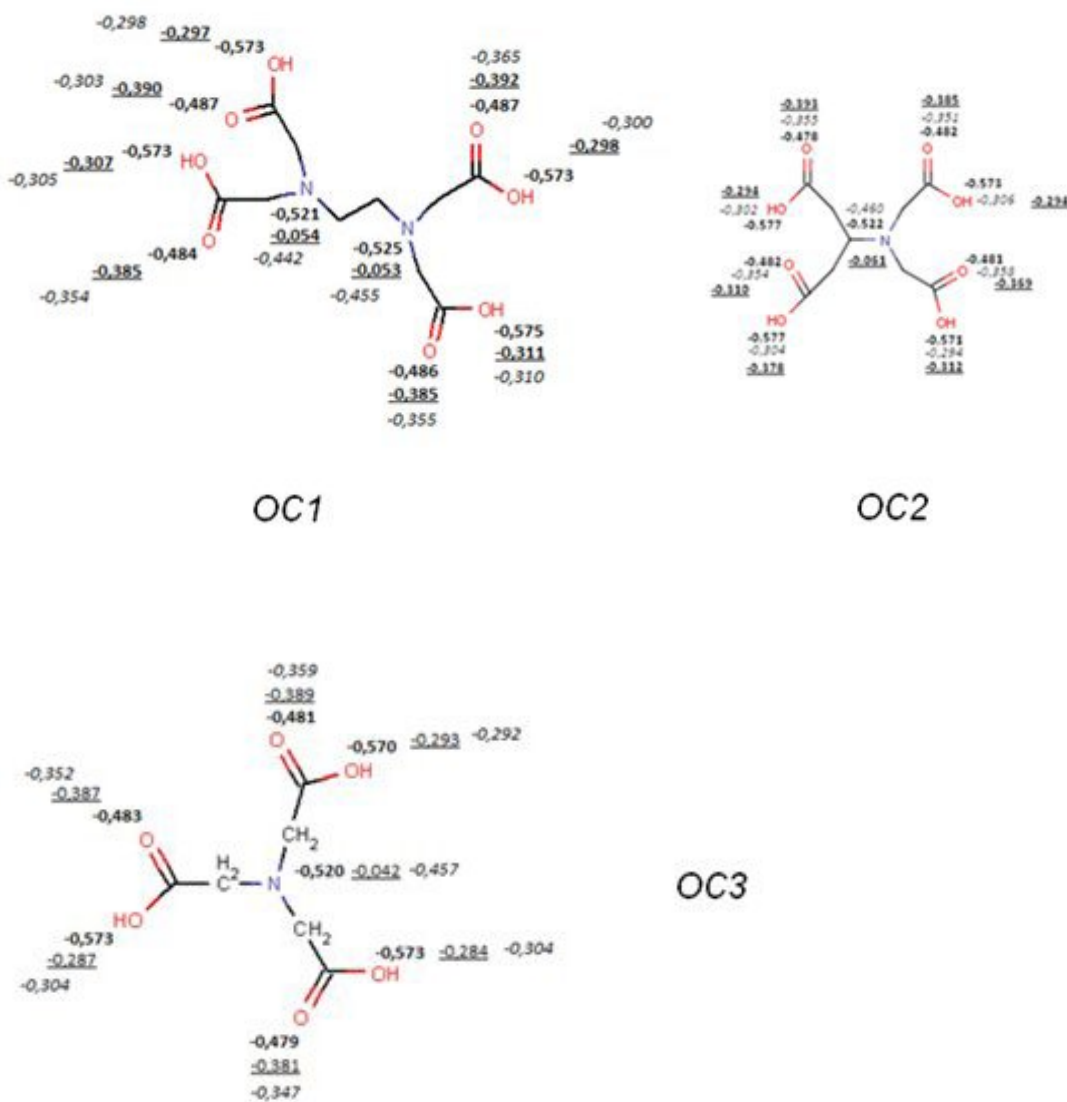
Энергия высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) сильно завышается у OC2 и OC3, хотя между собой они также почти идентичны. Для OC1 РМЗ точнее отражает энергию ВЗМО. Касаемо энергии низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО), очевидно, что все 3 метода дают равное распределение знаков; положительный

Таблица 1
Величины энергетической щели и дипольных моментов исследуемых аминополикарбоновых кислот

	OC1	OC2	OC3
PM3			
$E_{\text{ВЗМО}}$	-9,821	-10,221	-10,186
$E_{\text{НСМО}}$	0,481	0,283	0,240
η	5,151	5,252	5,213
S	0,0971	0,0952	0,0959
μ	3,671	1,729	3,979
MNDO			
$E_{\text{ВЗМО}}$	-10,023	-10,440	-10,381
$E_{\text{НСМО}}$	0,663	0,438	0,449
η	5,343	5,439	5,415
S	0,0936	0,0919	0,0923
μ	2,574	2,178	3,874
DFT/B3-LYP			
$E_{\text{ВЗМО}}$	-5,324	-5,763	-5,722
$E_{\text{НСМО}}$	0,258	0,018	0,012
η	2,791	2,890	2,867
S	0,179	0,173	0,174
μ	2,048	2,189	2,966

знак у величины энергии НСМО в расчетах полуэмпирикой говорит о том, что базис VSTO-6G* достаточно параметризован для соединений этого класса (т.е. он выводился по экспериментальным данным для подобных классов). Большинство подобных работ свидетельствует об отрицательной величине этого дескриптора. Обращает на себя

внимание близость величины энергии НСМО в ОС2 и ОС3: почти полная в неэмпирическом методе, и достаточно полная в методе РМЗ, а тем более в МПДП, что, очевидно, связано с наличием в них единственного атома азота. То же наблюдается и в случае энергии ВЗМО, только сходимость менее полная в РМЗ и МПДП.



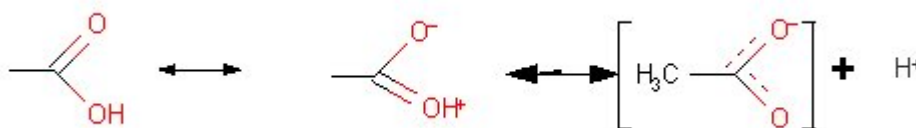
Примечание: данные обозначены начертанием:
 для МПДП – курсивом, для РМЗ – **жирным**,
 для неэмпирического – **жирным**.

Рис. 2. Диаграмма распределения парциальных эффективных зарядов

Проводя характеристику парциальных эффективных зарядов (Малликен) (рис. 2), в самом начале обращает на себя внимание явление резкого уменьшения модулей величин зарядов кетогрупп и гидроксил в ряду DFT-PM3-МПДП. Могут наблюдаться равенства величин зарядов, как это видно в случае ОС1 на гидроксиле-9, -4, -2, в ОС3 на гидроксиле-9. На гидроксилах-7 и -4 в ОС3 вышеприведенный ряд принимает вид DFT-МПДП-PM3.

В случае гетероатома азота приведенный ряд принимает вид DFT-МПДП-PM3, т.е. в соединениях этого класса заряды на кислороде кетогруппы и гидроксил лучше отображаются с помощью метода PM3, а заряды азота — методом МПДП. Метод PM3 отображает крайне незначительный заряд на азоте по модулю.

В ОС2 и ОС3 гидроксил имеет меньше по модулю заряд, чем кетогруппа в полуэмпирических методах, но в DFT наоборот. Распределение зарядов согласно полуэмпирике следует считать недостоверным, поскольку неэмпирический метод показывает возможность перехода электронной плотности с гидроксила на кетогруппу, что реализуется при электролитической диссоциации в воде:



Полуэмпирические методы не выводят возможность такого перехода.

DFT показывает практически равное распределение зарядов в ОС1 и ОС3, что легко объяснимо симметричностью молекул: соответственные заряды разнятся на тысячные доли а.е.э. То же наблюдается в случае полуэмпирических методов. Исходя из знаков величин энергии НСМО, очевидно, что исследуемые соединения — жесткие молекулы-нуклеофилы по всем примененным методам. Величина ВЗМО показывает, что молекула обладает донорными свойствами.

Коэффициенты корреляции по Пирсону, отражающие взаимосвязь между концентрацией ингибитора и квантовохимическим дескриптором, в свете применения программного комплекса STATISTICA 7 отображены в таблице 2.

Приведенные коэффициенты корреляции показывают сильную разнородность в знаках и величинах между собой.

При анализе таблицы обращает на себя внимание равенство коэффициенты корреляции у атомов N¹, O², O³, при этом величины коэффициенты корреляции совершенно равны у O², O³ по неэмпирическому методу и PM3 по всем концентрациям (МПДП показывает данное явление только при концентрации ингибитора 1 ммоль/л), у N¹, O² по неэмпирическому методу и МПДП по всем концентрациям. То же — у O⁸ и величины E(НСМО) по методу DFT по всем концентрациям, и N⁶, O⁴, O⁵ также по всем концентрациям. Описанные особенности говорят о равном вкладе величин этих зарядов в защитный эффект. Коэффициенты корреляции, привязанные к величинам E(ВЗМО) и S по методам DFT и МПДП показывают достаточно существенную схожесть между собой, как и величины жесткости и мягкости молекулы, где

разница проявляется лишь в знаках величин.

Энергии граничных орбиталей ВЗМО и НСМО при 2, 5, 10 ммоль/л дают очень высокие коэффициенты корреляции, т.к. молекул становится больше, в связи с чем интенсивнее происходит донирование электронной плотности на металл. То же с НСМО, ответственную за физическую адсорбцию — первую стадию ингибирующего действия.

Отсюда видно, что в величину защитного эффекта в равной мере вносят вклад как физическая адсорбция, так и хемосорбция — это показывает сходное распределение коэффициенты корреляции.

Коэффициенты корреляции по Пирсону,
сгенерированные STATISTICA 7

	DFT/3-21G*				PM3				MNDO			
	1	2	5	10	1	2	5	10	1	2	5	10
Q_N^1	0,97	-0,05	-0,38	0,64	0,94	0,05	-0,29	0,71	0,96	-0,02	-0,35	0,66
Q_N^6	-0,26	-0,84	-0,61	-0,99	-0,08	-0,93	-0,75	-0,94	-0,28	-0,83	-0,60	-0,99
Q_o^4	-0,27	-0,84	-0,61	-0,99	0,82	-0,79	-0,95	-0,17	-0,96	0,55	0,79	-0,16
Q_o^5	-0,27	-0,84	-0,61	-0,99	0,88	0,19	-0,15	0,80	0,84	-0,77	-0,94	-0,14
Q_o^2	0,97	-0,06	-0,39	0,63	0,97	-0,06	-0,39	0,63	0,96	-0,03	-0,36	0,65
Q_o^3	0,97	-0,06	-0,39	0,63	0,97	-0,07	-0,40	0,63	0,93	0,07	-0,27	0,73
Q_o^7	0,92	-0,64	-0,86	0,05	-0,72	-0,45	-0,13	-0,94	0,82	0,31	-0,03	0,87
Q_o^8	-0,71	0,88	0,99	0,34	0,91	0,11	-0,23	0,76	-0,19	-0,88	-0,67	-0,97
Q_o^9	0,82	-0,79	-0,95	-0,17	-0,47	-0,70	-0,42	-1,00	-0,91	-0,13	0,20	-0,77
Q_o^{10}	0,86	0,22	-0,11	0,82	0,98	-0,09	-0,42	0,61	1,00	-0,38	-0,67	0,35
μ	0,99	-0,20	-0,51	0,52	0,39	0,76	0,50	1,00	0,89	0,17	-0,17	0,79
E(ВЗМО)	-0,63	0,93	1,00	0,43	-0,64	0,93	1,00	0,42	-0,60	0,94	1,00	0,47
E(НСМО)	-0,71	0,88	0,99	0,33	-0,81	0,80	0,96	0,19	-0,67	0,91	1,00	0,39
η	0,52	-0,97	-1,00	-0,55	0,37	-1,00	-0,97	-0,68	0,50	-0,97	-0,99	-0,57
S	-0,58	0,95	1,00	0,49	-0,39	1,00	0,97	0,67	-0,52	0,97	1,00	0,55

Также наблюдается близость коэффициенты корреляции в методах DFT и МПДП у следующих атомов: N¹ и N⁶ и величин граничных орбиталей, жесткости и мягкости молекул (только по модулю во всех методах) по всем концентрациям, что может свидетельствовать о лучшей параметризации МПДП по сравнению с РМЗ.

В данной серии молекул отсутствуют яркие выраженные прямые связи защитного эффекта с рассматриваемыми дескрипторами. Лишь коэффициенты корреляции, привязанные к зарядам на атомах O⁸, O¹⁰, величины граничных орбиталей и мягкости молекулы с большой вероятностью могут считаться прямыми. Наблюдается обратно пропорциональные коэффициенты корреляции, существенных согласно шкале Чеддока, у атома N⁶ и величины жесткости молекулы. С большой вероятностью то же можно сказать об O⁴, (где присутствуют отрицательные знаки на всех коэффициенты корреляции, привязанных к вычисленным по DFT зарядам; в других методах это выражено неявно), O⁹ (где отрицательные знаки проявляются по неэмпирическому методу, начиная с концентрации 2 ммоль/л, что, вероятно, объясняется их отрицательными зарядами, которые, начиная с этой концентрации, негативно влияют на ингибирующие свойства данной серии молекул/1,2,3/; полуэмпирические методы также отражают эти явления).

Коэффициенты корреляции на таких атомах и величинах, как O⁷, O¹⁰, дипольный момент, энергии граничных орбиталей и мягкость молекулы, показали от концентрации к концентрации переходы от отрицательного знака коэффициенты корреляции к положительному и наоборот, что изменяется естественным изменением численности молекул при разных концентрациях ингибитора и показание разных качеств в зависимости от количества.

Линейные прямые зависимости реализуются на атомах: O¹⁰ (метод МПДП в концентрации 1 ммоль/л), величины: μ (метод РМЗ в концентрации 10 ммоль/

л), E(ВЗМО) (по всем примененным методам в концентрации 5 ммоль/л), S (методы неэмпирический и МПДП в концентрации 5 ммоль/л, а также метод РМЗ в концентрации 2 ммоль/л).

Линейные обратные коэффициенты корреляции прослеживаются на атомах: N⁶ (по методу МПДП и DFT в концентрации 10 ммоль/л), O⁴ и O⁵ (по методу DFT в концентрации 10 ммоль/л), O⁹ (по методу РМЗ в концентрации 10 ммоль/л), величина жесткости молекулы (по методу МПДП и РМЗ в концентрации 2 и 5 ммоль/л, а также по методу неэмпирическому в концентрации 5 ммоль/л).

Вывод: При анализе квантово-химических вычисленных величин было замечено, что метод МПДП из примененных полуэмпирических лучше подходит для описания данной серии структурно подобных молекул аминополикарбонатов.

Далее, было показано, что в целом данные молекулы будут плохо защищать от коррозии, и эта их особенность явным образом зависит от концентрации. Физическая адсорбция происходит, очевидно, за счет только энергии граничной орбитали НСМО, при условии, что другие факторы, могущие каким-либо образом трансформировать такие молекулы, отсутствуют. В основном заряды на кетогруппах дают положительный вклад в защитный эффект от коррозии, а заряды на гидроксиллах – отрицательный.

Некоторые из кислородов кетогрупп, входящих в структуру молекул, при увеличении концентрации ОС начнут донировать электроны на вакантные d-подуровни металла (что характеризуется сменой знака коэффициенты корреляции с отрицательного на положительный), в других случаях реализуется обратная ситуация (смена знаков коэффициенты корреляции противоположна).

Стерически мешающих групп атомов, очевидно, нет. Наблюдалось много равных вкладов в защитный эффект со стороны кислородных атомов, что также можно объяснить проявляемыми в молекулах данной серии эффектами сопряжения.

Список литературы

1. Dunning T.H., Hay P.J. Gaussian basis sets for molecular calculations. / Modern Theoretical Chemistry – Vol. 3. / Ed. H.F. Schaefer III. – N.Y.: Plenum Press, 1977. – P. 1 – 28.
2. В.А.Блатов, А.П.Шевченко. Методы компьютерной химии и комплекс программ HYPERCHEM. Самара: СамГУ, 1999.
3. В.А.Блатов. Неэмпирические расчетные методы квантовой химии. Самара:СамГУ, 1996.
4. В.М. Петров, В.Н. Петрова, Г.В. Гиричев, Х. Оберхаммер, С.Н. Иванов. Электронографическое и квантовохимическое исследование конформационных свойств молекулы 1,3-бензолдисульфохлорида. // ЖСХ. 2007. Т. 48, № 4, С.686-692.
5. Исаева Г.А., Исаев П.П. // Журн. физ. химии. – 1992. – 66, № 4. – С. 999 – 1006.
6. Угрюмов О.В., Ившин О.В., Фахретдинов П.С. Ингибиторы коррозии металлов ряда N-[изононилфеноксиполи(этиленокси)карбонилметил]аммоний хлоридов. I. Ингибирование коррозии стали в солянокислых водных средах // Защита металлов. – 2001. – Т. 37. - № 4. – С. 380-385.
7. Фахретдинов П.С., Романов Г.В., Угрюмова В.С. [и др.]. Четвертичные аммониевые соединения с разрывами гидрофобности в длинноцепочечных радикалах // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тез. докл. – Казань: изд-во ООО «Центр опер. печати», 2003. – Т2. – С. 345.
8. Холиков А.Ж., Акбаров Х.И., Тиллаев Р.С. Защитные свойства ингибиторов на основе фосфорной кислоты в различных средах // “Новые технологии получения композиционных материалов на основе местного сырья и их применение в производстве”. Республиканская научно-техническая конференция. Тез. докл. -Тошкент, 2005. -С.39.