

## КОМП'ЮТЕРНО - ІНФОРМАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ В БАГАТОРІВНЕВІЙ ВИЩІЙ ОСВІТІ

УДК 620.193

ОЦЕНКА РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ СОЕДИНЕНИЙ НА  
ОСНОВАНИИ РАСЧЕТОВ ПОЛУЧЕННЫХ РАЗНЫМИ  
ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ ОПТИМИЗАЦИИ И  
МОДЕЛИРОВАНИЯ МОЛЕКУЛДенисюк М.Ю.<sup>1</sup>, Воробьева В.И.<sup>2</sup>, Чигиринец Е.Э.<sup>2</sup>, Безносик Ю.А.<sup>1</sup>, Трус И.Н.<sup>2</sup>ОЦІНКА РЕАКЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ СПОЛУК НА ОСНОВІ РОЗРАХУНКІВ  
ОТРИМАНИХ РІЗНИМИ НАПІВЕМПІРИЧНИМИ МЕТОДАМИ  
ОПТИМИЗАЦІЇ І МОДЕЛЮВАННЯ МОЛЕКУЛДенисюк М.Ю.<sup>1</sup>, Воробйова В.І.<sup>2</sup>, Чигиринець О.Е.<sup>2</sup>, Безносик Ю.О.<sup>1</sup>, Трус І.М.<sup>2</sup>EVALUATION REACTIVITY OF BASED ON CALCULATIONS USING  
DIFFERENT FLOOR EMPIRICAL METHODS OF OPTIMIZATION AND  
MODELING OF MOLECULESDenisyuk M.<sup>1</sup>, Vorobyova V.<sup>2</sup>, Chygyrynets' O.<sup>2</sup>, Beznosyk Yu.<sup>1</sup>, Trus I.<sup>2</sup><sup>1</sup>Кафедра кібернетики хіміко-технологічних процесів[muwka94@bigmir.net](mailto:muwka94@bigmir.net)<sup>2</sup>Кафедра фізичної хімії[viktorkathebest@yandex.ru](mailto:viktorkathebest@yandex.ru)

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут»

*Проведена прогнозная оценка реакционной способности ряда органических соединений на основании расчетов полученных разными полуэмпирическими методами оптимизации и моделирования молекул.*

*Ключевые слова: Квантово-химические параметры, модельные исследования, линол, линалоол, гуанозин*

*Проведена прогнозна оцінка реакційної здатності ряду органічних сполук на підставі розрахунків отриманих різними напівемпіричними методами оптимізації та моделювання молекул.*

*Ключові слова: Квантово-хімічні параметри, модельні дослідження*

*The results of quantum chemical calculations of inhibitors were subjected to correlation analysis. A composite index of some of the key quantum chemical parameters was constructed in order to characterize the inhibition performance of the tested molecules.*

*Keywords: Quantum chemical parameters, Modelling studies*

Одним из распространённых видов коррозионного разрушения металлов является атмосферная коррозия. Широкое применение для борьбы с атмосферной коррозией находят летучие ингибиторы [1,2]. В соответствии со взглядами, разделяемыми в настоящее время большинством исследователей, закономерности

адсорбции ингибиторов на металлах, их влияние на кинетику частных электродных реакций и коррозионный процесс в целом, определяющие эффективность вещества, зависят от многих факторов, наиболее существенным из которых является электронное строение адсорбата. В большинстве случаев первой стадией защиты ингибитором металла является его адсорбция на поверхности этого металла. Общеизвестно [3-4], что образование связи «ингибитор – металл» происходит за счет перераспределения электронов занятой и свободной орбиталей металла и вещества. При этом защитная эффективность органических соединений можно оценить по электронным характеристикам исследуемых структур (верхней занятой (ВЗМО) и нижней вакантной молекулярной орбитали (НВМО), атомных зарядов, электронных плотностей) полученных на основании квантово-химических расчетов и получивших названия индексов реакционной способности [4]. Значения энергии ВЗМО ( $E_{(ВЗМО)}$ ) часто связывают со способностью молекулы отдавать электрон (т. е. выступать в качестве донора электронов), в то время как  $E_{(НВМО)}$  указывает на способность молекулы принимать электрон. Поскольку взаимодействие происходит по донорно-акцепторному механизму, высокие значения  $E_{(ВЗМО)}$  указывают на повышенную склонность молекулы ингибитора к переносу электронов с негативно заряженных центров на вакантные d – орбитали металла (в нашем случае Fe). Поэтому более высокое значение энергии ВЗМО молекулы ингибитора свидетельствует о его повышенной адсорбционной способности (за счет влияния на процесс переноса заряда через адсорбированный слой) и как следствие более высокой ингибирующей эффективности.

Поэтому, по мнению многих исследователей, адсорбционную способность ингибитора можно прогнозировать, исходя из оценки реакционной способности органических молекул, полученной в результате квантово-химических расчетов электронной и энергетической характеристики системы а также моделировании адсорбционной способности на поверхности металла.. Квантово-химические методы расчетов в органической химии способствует разработке теоретических предпосылок подбора и целенаправленного синтеза эффективных ингибиторов коррозии. Используя вычислительные методы квантовой химии, можно получить информацию на уровне электронного строения молекул. *HyperChem* – комплексный программный продукт, предназначенный для задач квантово-механического моделирования атомных структур. Он включает в себя программы, реализующие методы молекулярной механики, квантовой химии и молекулярной динамики. Силовые поля, которые могут использоваться в *HyperChem* – это MM+ (на базе MM2), Amber, OPLS и BIO+ (на базе CHARMM). Реализованы полуэмпирические методы оптимизации и моделирования молекул: расширенный метод Хюккеля, CNDO, INDO, MINDO/3, MNDO, AM1, PM3, ZINDO/1, ZINDO/S.

Расчетные параметры молекул могут меняться в широком диапазоне в зависимости от используемого полуэмпирического метода моделирования и иметь разную корреляционную зависимость от экспериментальных данных.

Поэтому целью настоящей работы является прогнозная оценка реакционной способности ряда органических соединений на основании расчетов полученных разными полуэмпирическими методами оптимизации и моделирования молекул, анализа их структурных и электронных характеристик.

Моделирование проводили используя разные полуэмпирические методы расчета электронной структуры системы атомов. Используя полуэмпирические методы расчета, и неэмпирический метод Хартри-Фока. Полуэмпирические методы

решают уравнение Шредингера для атомов и молекул с использованием определенных приближений и упрощений. Все методы этой группы характеризуются тем, что: расчет ведется только для валентных электронов; пренебрегается значениями интегралов определенных взаимодействий; используются стандартные неоптимизированные базисные функции электронных орбиталей и используются некоторые параметры, полученные в эксперименте. Для моделирования использовали следующие методы: Расширенный метод Хюккеля (Extended Huckel) (PMX) предназначен для вычислений молекулярных орбиталей и не позволяет оптимизировать геометрию и проводить молекулярно-динамические расчеты. В нем используется приближение невзаимодействующих электронов. В нем не используется приближение самосогласованного поля (SCF). Метод CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap, полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием) является простейшим методом SCF. Он используется для расчетов основного состояния электронных характеристик систем с открытой и закрытой оболочками, оптимизации геометрии и полной энергии. Метод INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap, частичное пренебрежение дифференциальным перекрыванием) улучшает метод CNDO за счет учета расталкивания электронов на одном атомном центре. Позволяет проводить расчет основного состояния систем с открытой и закрытой оболочками, оптимизации геометрии и полной энергии. Это – SCF метод. Метод MINDO3 (Modified INDO, версии 3, улучшенный метод INDO) является дальнейшим развитием и расширением метода INDO. Для многих взаимодействий в нем используются эмпирические параметры вместо соответствующих вычислений. Этот метод позволяет получать хорошие результаты для больших углеродоводородных систем при расчетах основного состояния систем с открытой и закрытой оболочками, оптимизации геометрии и полной энергии. Это метод самосогласованного поля SCF. Метод MNDO является дальнейшим развитием метода MINDO3, в котором исправлен ряд ошибок последнего. Позволяет проводить качественные расчеты электронной и атомной структур органических систем, содержащих атомы 1-й и 2-й главных подгрупп (но не атомов переходных элементов). Этот метод позволяет получать хорошие результаты для больших систем при расчетах электронных характеристик и теплоты образования. Так же, как и MINDO3, это метод SCF. Метод AM1 является улучшением метода MNDO. Один из наиболее точных методов. Используется для систем, содержащих элементы из главных подгрупп 1 и 2 групп периодической системы. Возможно, этот метод позволяет получать более качественные результаты, по сравнению с методом MNDO, для молекул, содержащих как азот, так и кислород. Вычисляет электронную структуру, оптимизирует геометрию, рассчитывает полную энергию и теплоты образования. Это метод SCF. Метод PM3 является версией метода AM1 и отличается от AM1 только величинами параметров. Параметры для PM3 были получены сравнением большого числа и вида экспериментов с результатами расчетов. Как правило, нековалентные взаимодействия в методе PM3 являются менее расталкивающими, нежели чем в AM1. PM3 первоначально предназначался для расчета органических молекул, но потом он был параметризован и для ряда других групп элементов, в частности – и для переходных металлов. Этот метод SCF позволяет наиболее точно воспроизвести межмолекулярные потенциалы. Метод ZINDO/1 является вариантом метода INDO, адаптированного для проведения расчетов систем, включающих атомы переходных элементов. Эквивалентен последней версии метода INDO/1, который отличается от оригинала использованием постоянных орбитальных экспонент. ZINDO/1 позволяет

вычислять энергетику и геометрию систем, содержащих переходные металлы. Метод ZINDO/S является версией метода INDO, параметризованного для воспроизведения УФ и видимых оптических переходов при расчетах конфигурационного взаимодействия (CI) с одночастичными возбуждениями. Метод полезен для прогнозирования УФ и видимых спектров, но не пригоден для оптимизации геометрии или молекулярной динамики.

Моделирование молекул и изменение энергетических параметров проводили для следующих соединений: нерола и линалоола. Результаты представлены в таблице 1.

Рассчитаны энергетические уровни нижней вакантной и верхней занятой молекулярных орбиталей (НВМО и ВЗМО) исследуемых молекул, потенциалы ионизации, величина энергетического зазора ( $\Delta\epsilon = E(\text{ВЗМО}) - E(\text{НСМО})$ ).

Таблица 1.

Энергетические параметры молекул на основе квантово-химических расчетов при использовании

Молекула	Полуэмпирические методы расчета	$E_{\text{ВЗМО}}$ (eV)	$E_{\text{НВМО}}$ (eV)	$\Delta\epsilon$ (В-Н) (eV)	Дипольный момент
Нерол	PMX	-9,694	0,515	10,209	1,26
	CNDO	-9,467	0,011	9,478	1,06
	MINDO3	-9,235	0,215	9,450	1,23
	MNDO	-9,078	0,310	9,388	1,21
	AM1	-8,781	0,231	9,012	1,16
	PM3	-9,456	0,671	10,127	0,96
	ZINDO/1	-9,323	0,659	9,982	1,01
	ZINDO/S	-9,432	0,213	9,645	1,09
Линалоол	PMX	-8,227	-0,283	7,944	4,35
	CNDO	-8,120	-0,280	7,840	4,35
	MINDO3	-7,009	-0,273	6,736	4,35
	MNDO	-7,406	-0,234	7,172	4,35
	AM1	-8,176	-0,174	8,002	4,35
	PM3	-8,098	-0,187	7,911	4,35
	ZINDO/1	-8,386	-0,289	8,097	4,35
	ZINDO/S	-8,459	-0,280	8,179	3,99
Гуанозин	PMX	-9,620	0,461	10,08	2,56
	CNDO	-9,009	0,569	9,578	2,43
	MINDO3	-9,107	0,674	9,781	2,02
	MNDO	-9,343	0,676	9,512	2,99
	AM1	-9,534	0,341	9,875	2,67
	PM3	-10,762	0,465	11,227	2,54
	ZINDO/1	-11,673	0,543	12,216	2,67
	ZINDO/S	-10,56	0,421	10,981	2,89

Известно, что низкие значения этой энергии молекулы свидетельствуют об уменьшении электронной стабильности и повышении реакционной способности и

ингибирующую эффективности, поскольку энергия для удаления электрона из последней занятой молекулярной орбитали будет низкой.

Полученные данные свидетельствуют, что при моделировании в зависимости от выбранного метода наблюдается изменение расчетных значений энергетических параметров молекул.

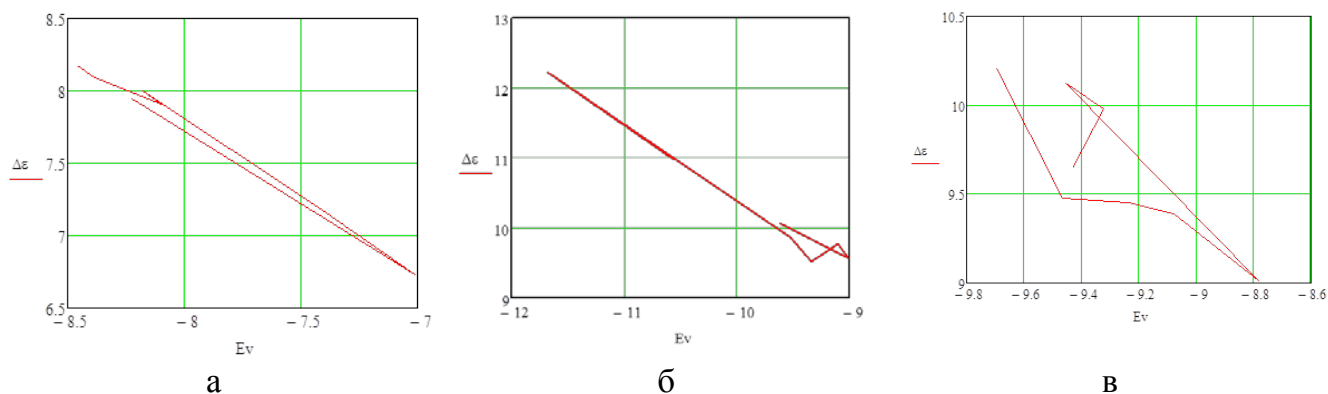


Рис. 1. Зависимость изменения значения величины энергетического зазора от величины ВЗМО для молекулы лимонна(а), гуанозина(б), нерола (в)

Так, от величин энергий нижней вакантной и верхней занятой молекулярных орбиталей существенно меняется величина энергетического зазора, которая является расчетной характеристикой для прогнозирования адсорбционной, а как следствие и ингибирующей эффективности ингибитора.

### Литература

1. *Gao G.* Electrochemical and DFT studies of  $\beta$ -amino-alcohols as corrosion inhibitors for brass / G. Gao, L. Chenghao // *Electrochimica Acta*. – 2007. – Vol. 52. – P. 4554-4559.
2. *El-Etre A.Y.* Khillah extract as inhibitor for acid corrosion of SX 316 steel / A.Y. El-Etre // *Applied Surface Science*. – 2006. – Vol. 252, № 24. – P. 8521-8525.
3. *Hammouti B.* Limonene as green inhibitor for steel corrosion in hydrochloric acid solutions / B. Hammouti // *Acta physico-chimica sinica*. – 2009. – Vol. 25, № 7. – P. 1254-1258.
4. *Boumhara K.* Use of artemisia mesatlantica essential oil as green corrosion inhibitor for mild steel in 1 m hydrochloric acid solution / K Boumhara, F. Bentiss, M. Tabyaoui // *Int. J. Electrochem. Sci*. – 2014. – Vol. 25, № 7. – P. 1254-1258.
5. *Emeka E.O.* Evaluation of the inhibitive effect of some plant extracts on the acid corrosion of mild steel / E.O. Emeka // *Corrosion Science*. – 2008. № 9. – P. 1187-1206.