

УДК 539.2

*П. В. Лыков, В. И. Дудкин***Квантово-химический расчет дипольных моментов и потенциалов ионизации триглицеридов***P. V. Lykov, V. I. Dudkin***Quantum Chemical Calculations of Dipole Moments and Ionization Potentials of Triglycerides**

Одними из главных характеристик атомов или молекул, которые в значительной степени определяют природу и прочность как химических связей в молекулах, так и межмолекулярных связей, являются потенциал ионизации и дипольный момент. Посредством полуэмпирического метода AM 1 проведен квантово-химический расчет потенциалов ионизации и дипольных моментов некоторых триглицеридов высших жирных карбоновых кислот. Полуэмпирические методы, предназначенные для решения уравнения Шредингера для молекул, опираются на метод самосогласованного поля (метод Хартри-Фока) и предусматривают использование некоторых экспериментальных параметров, приближений, упрощений. Метод AM 1 является наиболее популярным полуэмпирическим методом, который позволяет, в отличие от других полуэмпирических методов, получать более качественные результаты для органических молекул, содержащих в своем составе атомы кислорода и азота. Расчет потенциалов ионизации триглицеридов проводился с учетом разницы полной энергии электронейтральной молекулы и ее иона. Результаты расчета дополняют уже имеющиеся данные о физико-химических свойствах триглицеридов и могут быть использованы для расчета энергии межмолекулярного взаимодействия в растительных маслах.

Ключевые слова: дипольный момент, потенциал ионизации, полуэмпирический метод, триглицериды.

DOI 10.14258/izvasu(2014)1.1-47

Расчетно-теоретические модели, описывающие сложные природные процессы, для повышения их адекватности и достоверности в раскрытии внутренних механизмов подкрепляются, как правило, эмпирическими параметрами. При этом затруднения возникают не только в экспериментальном получении этих параметров, но также и в подборе необходимых для моделей исходных справочных физических или физико-химических констант. Для растительных масел, химический состав которых включает в себя большое количество компонентов (триглицеридов), задача

Ionization potential and dipole moment are one of the main characteristics of atoms or molecules. They rely heavily on nature and strength of intermolecular bonds and chemical bonds in molecules. In this paper, a semiempirical method AM 1 is utilized for quantum chemical calculation of ionization potentials and electric dipole moments of some triglycerides of carbon higher fatty acids. Semiempirical methods of solving the Schrodinger equation are based on the Hartree-Fock self consistent field method with several experimental parameters, approximations, and simplifications. The AM 1 method is the most popular method and allows to obtain better results for organic molecules with oxygen and nitrogen atoms in comparison with other semiempirical methods. The difference between total energy of electrically neutral molecule and its ion is taken into account when calculating ionization potentials. Obtained results complement available data on physics and chemical properties of triglycerides and can be used for calculation of intermolecular energy in seed oils.

Key words: electric dipole moment, ionization potential, semiempirical method, triglycerides.

практического использования таких моделей дополнительно осложняется необходимостью нахождения констант для каждого компонента в отдельности. Этим объясняется целесообразность применения компьютерного моделирования, различные методы которого в настоящее время широко используются в физико-химических исследованиях [1, 2].

В нашем случае определение параметров, необходимых для расчета энергии межмолекулярного взаимодействия в растительных маслах (таких, как дипольный момент и потенциал ионизации), пред-

ставляется возможным благодаря применению компьютерного моделирования молекул триглицеридов в пакете программ «HyperChem».

В данном программном продукте использованы широко известные эмпирические методы молекулярной механики, а также неэмпирические и полуэмпирические методы квантовой химии. Неэмпирические методы используют, как правило, для точных расчетных исследований простых молекул, атомов или ионов, однако применение их для больших и сложных молекул затруднительно ввиду большого времени расчета. Поэтому для таких сложных молекул, как триглицериды высших жирных кислот, используют полуэмпирические методы.

Полуэмпирические методы (CNDO, INDO, MINDO3, AM 1 и др.) решают уравнение Шредингера для молекул с использованием определенных приближений и упрощений. Все методы этой группы характеризуются тем, что расчет ведется только для валентных электронов с пренебрежением интегралов определенных взаимодействий, при этом используются стандартные неоптимизированные базисные функции электронных орбиталей и применяются некоторые параметры, полученные экспериментально. Применение экспериментальных параметров позволяет устранить необходимость расчетов ряда величин и корректировать ошибочные результаты приближений.

Практически все полуэмпирические методы в своем алгоритме опираются на метод Хартри–Фока, известного как метод самосогласованного поля (ССП). В этом методе предполагается, что каждый электрон движется в поле атомных ядер, положение которых фиксировано в пространстве, и в эффективном (усредненном) поле других электронов [3].

Используемый в расчетах метод AM 1 позволяет получать лучшие результаты для органических молекул, содержащих атомы кислорода.

Как известно, первым потенциалом ионизации называют минимальное значение энергии, необходимое для удаления от изолированной нейтральной молеку-

лы в основном состоянии наименее прочно удерживаемый электрон. Если предположить, что при отрыве электрона с внешней молекулярной орбитали не происходит изменения других орбиталей, то рассматриваемый потенциал ионизации можно полагать численно равным энергии самой высшей орбитали, занятой электроном. Этот результат известен как теорема Купманса. В некоторых случаях метод, основанный на использовании теоремы Купманса, применяют в расчетных исследованиях и при этом получают достаточно хорошее приближение к истинным потенциалам ионизации. Метод обладает простотой вычислений и в первом приближении действительно может быть использован для оценки величины потенциала ионизации. Однако в нашем случае, в соответствии с [4–5], величина потенциала ионизации триглицеридов определялась разностью полных энергий катиона и нейтральной молекулы:

$$\Delta E = E(M^+) - E(M) .$$

В отношении дипольного момента следует отметить, что он считается определенным только для электро-нейтральной системы и представляется в виде вектора, проведенного из центра тяжести отрицательного заряда в центр тяжести положительного заряда и рассчитывается по формуле:

$$\vec{\mu} = \sum_i Z_i \vec{R}_i - \int \rho(\vec{r}) dV ,$$

где \vec{R}_i – радиус-вектор центра тяжести I-го атомного остова; ρ – электронная плотность, а интегрирование ведется по всему объему пространства V [6].

Результаты расчета потенциалов ионизации и дипольных моментов триглицеридов растительных масел представлены в таблице. Молекулы триглицеридов олеиновой, линоленовой и гадолеиновой кислот были рассчитаны по методу молекулярной механики (MM+), так как результат расчета методом AM 1 в этих случаях оказался недостаточно правдоподобным, видимо, вследствие влияния двойных связей.

Физико-химические характеристики триглицеридов растительных масел

Наименование триглицерида	Формула	Молекулярная масса, M , г/моль [7]	Потенциал ионизации, Дж	Дипольный момент, $\mu \cdot 10^{30}$, Кл·м
ТГО ¹	$C_{57}H_{104}O_6$	885,43	1,60	11,22*
ТГП ²	$C_{51}H_{98}O_6$	807,32	1,76	9,09
ТГС ³	$C_{57}H_{110}O_6$	891,48	1,76	9,55
ТГЛ ⁴	$C_{57}H_{98}O_6$	879,38	1,56	9,54
ТГЛн ⁵	$C_{57}H_{92}O_6$	873,34	1,51	10,70*
ТГЭ ⁶	$C_{69}H_{128}O_6$	1053,75	1,53	8,44
ТГГ ⁷	$C_{63}H_{116}O_6$	969,59	1,58	11,09*
ТГМ ⁸	$C_{45}H_{86}O_6$	723,16	1,75	8,77

Примечания:

- 1 – триглицерид олеиновой кислоты;
- 2 – триглицерид пальмитиновой кислоты;
- 3 – триглицерид стеариновой кислоты;
- 4 – триглицерид линолевой кислоты;
- 5 – триглицерид линоленовой кислоты;
- 6 – триглицерид эруковой кислоты;
- 7 – триглицерид гадолеиновой кислоты;
- 8 – триглицерид миристиновой кислоты.
- * – Рассчитаны методом молекулярной механики (ММ+).

Выводы

1. Получены новые данные о дипольных моментах и потенциалах ионизации молекул триглицеридов в растительных маслах полуэмпирическим методом АМ 1.

2. Данные о потенциалах ионизации и дипольных моментах в дальнейшем могут быть использованы для оценки межмолекулярного взаимодействия.

Библиографический список

1. Жуковский М.С., Безносюк С.А. Фемтосекундный «процессинг» наносистем: теория и компьютерное моделирование квантовых диссипативных наноструктур // Известия Алтайского государственного университета. – 2011. – №3/1.
2. Земцова Ю.В., Жуковский М.С., Безносюк С.А. Исследование устойчивости допированных марганцем алмазоподобных наноструктур A^3B^5 , $A^2B^4C^{52}$ методом компьютерного моделирования // Известия Алтайского государственного университета. – 2010. – №3/2.
3. Резников А.А., Шапошник В.А. Математическое моделирование структуры соединений с помощью программ пакета «HYPERCHEM 7.5». – Воронеж, 2006.
4. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Минаев Р.М. Теория строения молекул. – Ростов-на-Дону, 1997.
5. Бурштейн К.Я., Шорыгин П.П. Квантовохимические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии. – М., 1989.
6. Блатов В.А., Шевченко А.П., Пересыпкина Е.В. Полуэмпирические расчетные методы квантовой химии: учеб. пособие. – 2-е изд. – Самара, 2005.
7. ChemSpider. Building community of chemists [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.chemspider.com/>