

## КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ДРОБНЫХ ЗАРЯДОВ В МОЛЕКУЛЕ ПИРИМИДИНА И ЕГО СТРУКТУР

Н. М. Кудрявцева, Е. А. Шамсиева, Д. В. Балыбин

ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина»

Поступила в редакцию 26.02.15 г.

**Аннотация.** Выполнен квантово – механический расчёт дробных зарядов на атомах в молекуле пиримидина и его структур. Дана оценка эффекту изменения дробных зарядов на атомах азота в молекуле пиримидина и его протонированной формы с сольватной оболочкой с числом молекул воды равным 4, 6, 8. Рассчитаны энергии соответствующих структур на основе пиримидина.

**Ключевые слова:** молекула, структура, пиримидин, протонирование, сольватация.

**Abstract.** Quantum - mechanical calculation of the fractional charges on the atoms in the molecule pyrimidine and its structures. The estimation of the effect of changes in the fractional charges on the nitrogen atoms in the pyrimidine molecule and its protonated form with the solvation shell of water molecules with the number equal to 4, 6, 8. The energies corresponding structures on the basis of the pyrimidine.

**Keywords:** molecule, structure, pyrimidine, protonation, solvation.

Влияние добавок органических соединений на протекание электрохимических процессов имеет принципиальное значение. При этом далеко не все соединения в различных системах присутствуют только в одной форме (ионной или молекулярной) [1, 2]. С другой стороны, при известных значениях констант  $K_a$  и  $K_b$  органического соединения возникает вопрос о строении сольватной оболочки, образующегося сольватированного иона [2], а именно, о количестве молекул растворителя в сольватной оболочке, при котором структура будет обладать наибольшей устойчивостью. В связи с этим, в качестве объекта исследования был выбран пиримидин, влияние которого на электрохимические процессы рассматривалось, например, в работе [3]. Целью работы являлось определение количества молекул воды методом квантово-механических расчётов в сольватированном катионе пиримидиния, который обладает наибольшей устойчивостью. Расчет дробных зарядов в молекуле пиримидина и его структур проводился с помощью полуэмпирических методов расчета (AM1, MNDO).

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Расчет дробных зарядов в молекуле пиримидина и его структур проводился с помощью полуэмпирических методов расчета (AM1, MNDO). Метод MNDO позволяет проводить качественные расчеты электронной и атомной структур органических молекул, содержащих атомы 1-й и 2-й главных подгрупп. Метод AM1 также используется для органических молекул, содержащих элементы из главных подгрупп 1 и 2 групп периодической системы, позволяет в ряде случаев получить более надёжные результаты, по сравнению с методом MNDO, прежде всего, для молекул, содержащих одновременно атомы азота и кислорода. Вычисляя электронную структуру, он оптимизирует геометрию, позволяет оценить полную энергию и теплоты образования.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Достоверных данных о распределении электронной плотности на атомах в молекуле пиримидина в литературе нам найти не удалось.

Заряды на атомах азота I и III в молекуле пиримидина равны по заряду и значению и составляют: -0.165 (нумерацию атомов в структуре пиримидина см. на рис. 1).

Дальнейшие результаты по распределению электронной плотности на атомах азота в молекуле пиримидина показывают, что в протонированной форме пиримидина на атомах азота I и III заряды равны соответственно: -0.102; -0.319. Из полученных результатов следует, что протон влияет на оба атома азота I и III, повышая заряд на атоме азота I с -0.165 до -0.102 и понижая заряд на атоме азота III с -0.165 до -0.319.

Целесообразно рассмотреть взаимодействие пиримидина (Pm) с сольватированным ионом  $H^+$ .

На рис. 1 представлено распределение электронной плотности в структуре  $Pm \cdot H^+_{solv}$ , где число молекул растворителя (на примере  $H_2O$ ) равно 4.

При расчете оказалось, что сольватная оболочка влияет на изменения дробного заряда, при этом на атоме азота I незначительно уменьшая его с -0.102 до -0.129, а на атоме азота III наоборот существенно увеличивая его с -0.319 до -0.141.

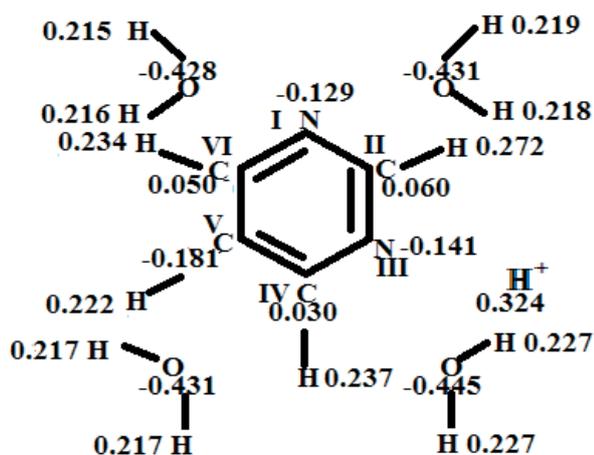


Рис. 1. Распределение электронной плотности в структуре  $Pm \cdot H^+_{solv}$ .

Рассмотрим структуру  $Pm \cdot H^+_{solv}$ , в которой сольватная оболочка состоит из 6-ти молекул воды (рис. 2).

В присутствии сольватной оболочки, состоящей из 6-ти молекул воды распределение зарядов в структуре  $Pm \cdot H^+_{solv}$  на атомах азота I и III незначительно уменьшается с -0.129 до -0.134 и с -0.141 до -0.138 соответственно, поэтому введение 2-х молекул воды оказывает незначительные изменения зарядов на атомах азота.

Рассмотрим структуру  $Pm \cdot H^+_{solv}$ , в которой сольватная оболочка состоит из 8-ми молекул воды (рис. 3).

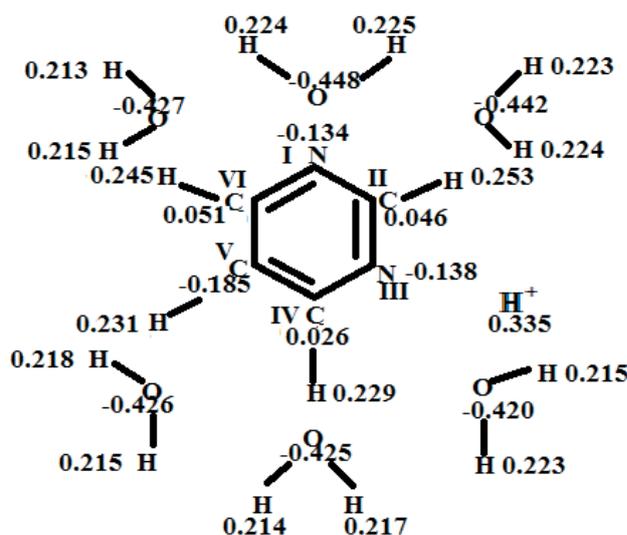


Рис. 2. Распределение электронной плотности в структуре  $Pm \cdot H^+_{solv}$ .

При введении 8-ми молекул воды в структуру  $Pm \cdot H^+_{solv}$  распределение зарядов на атомах азота I и III составляет: -0.136 и -0.139 существенно не изменяется, чем в присутствии 6-ти молекул воды, заряды на атомах азота I и III равны -0.134 и -0.138.

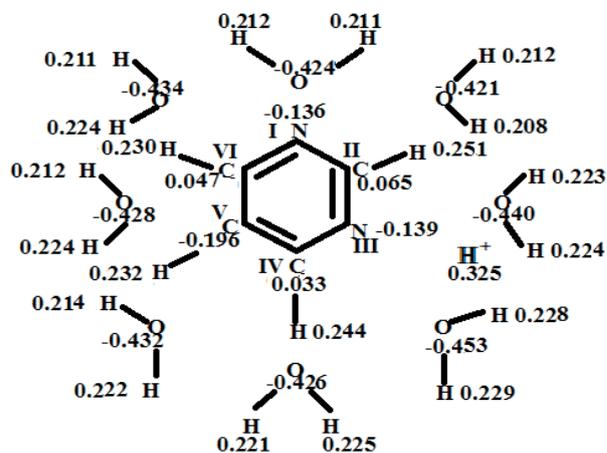


Рис. 3. Распределение электронной плотности в структуре  $Pm \cdot H^+_{solv}$ .

Из таблицы 1 следует, что в структурах  $Pm \cdot H^+_{solv}$  с сольватными оболочками (6 и 8 молекул  $H_2O$ ) заряды на атомах азота распределены равномерно, и от исходной молекулы пиримидина (Pm) имеют незначительную разницу в значениях заряда.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласно результатам квантово-механического расчёта, распределение зарядов на атомах

Дробные заряды на атомах азота в молекуле пиримидина и его структурах.

№ Атома азота	Структура				
	Пиримидин (Pm) (Рисунок не указан)	Pm·H <sup>+</sup> (Рисунок не указан)	Pm·H <sup>+</sup> <sub>solv</sub> (4 молекулы H <sub>2</sub> O) (Рис.1)	Pm·H <sup>+</sup> <sub>solv</sub> (6 молекул H <sub>2</sub> O) (Рис.2)	Pm·H <sup>+</sup> <sub>solv</sub> (8 молекул H <sub>2</sub> O) (Рис.3)
I	-0.165	-0.102	-0.129	-0.134	-0.136
III	-0.165	-0.139	-0.141	-0.138	-0.139

Таблица 2

Энергии структур молекулы пиримидина.

Структура	E, кДж/моль
Pm·H <sup>+</sup> <sub>solv</sub> (4 молекулы H <sub>2</sub> O) (Рис.1)	-7924.742
Pm·H <sup>+</sup> <sub>solv</sub> (6 молекул H <sub>2</sub> O) (Рис.2)	-9872.607
Pm·H <sup>+</sup> <sub>solv</sub> (8 молекул H <sub>2</sub> O) (Рис.3)	-11800.082

азота в структуре Pm·H<sup>+</sup><sub>solv</sub> (8 молекул H<sub>2</sub>O) (рис. 3) минимально отклоняется от зарядов в молекуле пиримидина Pm, что говорит о выравнивании дробных зарядов при максимальном количестве молекул воды в сольватной оболочке. Полная энергия структуры Pm·H<sup>+</sup><sub>solv</sub> (8 молекул H<sub>2</sub>O) минимальна по сравнению с другими рассмотренными случаями (4 и 6 молекул воды, таблица 2), что вновь указывает на стабилизацию сольватированного катиона пиримидиния в присутствии 8 молекул воды. Полученные результаты будут полезны при рассмотрении кинетики и механизмов электрохимических процессов в системах, содержащих пиримидин в форме катиона пиримидиния. Кроме того, при рассмотрении подобных процессов часто возникает вопрос об адсорбции частиц добавки, типе изотермы адсорбции и влиянии Pm·H<sup>+</sup><sub>solv</sub> на строение двойного электрического слоя. Проведённый квантово-механический расчёт, несомненно, сможет дополнить экспериментальные результаты, полученные электрохимическими и импедансными методами исследования.

Тамбовский Государственный Университет  
им. Г.Р. Державина

Балыбин Д. В., канд.хим.наук, доцент кафедры химии и экологической безопасности

E-mail: omen044@rambler.ru

Тел.: 8-920-478-2510

Кудрявцева Н. М., аспирантка кафедры химии и экологической безопасности

E-mail: kudryavtsevanm@gmail.com

Шамсиева Е. А., студентка

E-mail: shamsieva94@mail.ru

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Влияние сольватационных эффектов и присутствия пиридина на кинетику реакции выделения водорода и его диффузию через стальную мембрану в кислых этиленгликолевых растворах / И.В. Зарапина // Автореф. дисс. канд. хим. наук. Тамбов — 2006 — 23 с.

2. Влияние гуанидина и фенилбигуанидина на кинетику реакции выделения водорода на железе и его диффузию через стальную мембрану в этиленгликолевых растворах HCl / Д.В. Балыбин // Дисс...канд. хим. наук. Тамбов — 2011—197 с.

3. Влияние концентрации пиримидина и природы растворителя на кинетические параметры реакции выделения водорода на железе в кислых хлоридных растворах / Балыбин Д.В [ и др.] // Современные проблемы математических и естественных наук в мире. Сборник научных трудов по итогам международной научно-практической конференции. Казань — 2015 — С. 53-58.

Тамбовский Государственный Университет  
им. Г.Р. Державина

Balybin D. V., Ph.D. (Chemistry), assistant professor, dept. of chemistry and environmental safety

E-mail: omen044@rambler.ru

Ph.: 8-920-478-2510

Kudryavtseva N. M., post-graduate student, dept. of chemistry and environmental safety department

E-mail: kudryavtsevanm@gmail.com

Shamsieva E. A., student

E-mail: shamsieva 94@mail.ru