

В. А. Бабкин, А. В. Игнатов, Д. С. Андреев,
О. В. Стоянов, Г. Е. Заиков

О ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ОЦЕНКЕ КИСЛОТНОЙ СИЛЫ ИНДЕНОВ, КАК Н-КИСЛОТ

Ключевые слова: инден, кислотная сила, рKa, квантово-химический расчёт, метод AM1, метод PM3.

Выполнен квантово-химический расчёт молекулы индена методом PM3 и AM1 с оптимизацией по всем параметрам стандартным градиентным методом. Получено оптимизированное строение этих соединений. Получена формула связи универсального показателя кислотности (рKa) и максимального заряда на атоме водорода Н-кислот для метода PM3. Теоретически оценена их кислотная сила. Установлено, что молекула индена относятся к классу очень слабых Н-кислот. Рекомендовано теоретическую оценку кислотной силы инденов выполнять методом PM3.

Keywords: indene, acid strength, pKa, quantum chemical calculation, AM1 method, PM3 method.

Quantum chemical calculation of molecules of indene and 7-methylindene is executed by PM3 and AM1 methods with optimization of all parameters by standard gradient method. The optimized structure of this compounds is received. The connection formulae of universal acidity (pKa) and maximum charge on the hydrogen atom H-acid for PM3 method. Their acid strength is theoretically evaluated. It is found that the molecule indene and classified very weak H-acids. It is recommended to perform theoretical evaluation of indenenes' acid strength with PM3 method.

Введение

Для оценки кислотной силы Н-кислот используют как теоретические методы, так и экспериментальные. В некоторых случаях, когда трудно измерить кислотную силу экспериментальными методами (оценка кислотной силы короткоживущих переходных комплексов или соединений, токсичность соединений, трудности синтеза соединений, отсутствие соответствующих индикаторов, и т.д.), используют теоретические методы. И, в частности, через квантово-химический расчёт Н-соединений различными методами параметров (общая энергия системы - E_0 , порядки связей - P , максимальный заряд на атоме водорода - q_{H^+} и др.), которые коррелируют с универсальным показателем кислотности рKa. В настоящее время для теоретической оценки кислотной силы через квантово-химический расчёт Н-соединений известны три зависимости:

1. $pKa = 42,11 - 147,18 q_{H^+}^{max}$ (для метода MNDO) [2]
2. $pKa = 49,04 - 134,61 q_{H^+}^{max}$ (для метода ABINITIO в базисе 6-311G**) [3]
3. $pKa = 47,74 - 154,949 q_{H^+}^{max}$ (для метода AM1) [4]

К сожалению, эти формулы хорошо работают в частных случаях, например, только для простых Н-кислот или для определённых классов соединений, и не носят универсальный характер. В связи с этим, в случае больших расхождений экспериментальных и теоретических данных, рассчитанных по вышеприведённым формулам, необходимо использовать другие полуэмпирические методы или подобрать соответствующий базис для метода ABINITIO. Для инденов теоретически рассчитанные значения $pKa = 32$ (метод MNDO) и $pKa = 32-33$ (метод ABINITIO) [5], а экспериментальные значения pKa инденов 18-23 [1]. В связи с этим, целью настоящей работы является подбор квантово-химического метода расчёта для адекватной оценки экспериментальных значений pKa .

Методическая часть

Для оценки кислотной силы рKa инденов были выбраны методы AM1 и PM3 с оптимизацией геометрии по всем параметрам градиентным методом, встроенным в PCGAMESS [6]. Расчёты выполнялись в приближении изолированной молекулы в газовой фазе. Для визуального представления молекулы использовалась программа MacMolPlt [7].

Для оценки кислотной силы инденов методом регрессионного анализа по программе, приведённой в [4], была получена формула корреляционной зависимости pKa и q_{H^+} (рассчитанная методом PM3) для следующих соединений: H_2 , C_2H_5OH , CH_3OH , CH_4 , FH , H_2O и NH_3 ($pKa = 45; 18; 16; 46; 3; 15,7; 35$ и $q_{H^+} = 0; 0,182; 0,181; 0,028; 0,166; 0,179; 0,002$ соответственно):

(1) $pKa = 42,936 - 165,11 q_{H^+}$ ($R = 0,9$, R – коэффициент корреляции)

А при оценке кислотной силы инденов через квантово-химический расчёт q_{H^+} использовалась формула:

(2) $pKa = 47,74 - 154,949 q_{H^+}^{max}$ (для метода AM1) [4]

Результаты расчетов

Оптимизированное геометрическое электронное строение, общая энергия и электронная энергия молекулы индена, полученные методом AM1, показаны на рис. 1 и в табл.1, а методом PM3 - на рис. 2 и в табл.2. Применяя формулы (1) и (2) оценки кислотной силы получаем для метода AM1 $pKa = 26$, а для PM3 - $pKa = 23$. Сравнивая эти значения с данными работы [1], в которой данные pKa инденов находятся в диапазоне 18-23, приходим к выводу, что для оценки кислотной силы инденов необходимо использовать метод PM3.

В случае, когда не удаётся подобрать ни полуэмпирический метод, ни соответствующий базис ABINITIO, поступают следующим образом:

1. Выбирают 33-35 моделей различных инденов.

2. Выполняют квантово-химический расчёт этих моделей, например, методом MNDO и из расчёта определяют значение максимальные значения зарядов на атоме водорода q_H^+ .

3. Экспериментально определяют 33-35 значений рКа (или рН) для выбранных моделей инденов.

4. Методом регрессионного анализа находим функциональную или корреляционную зависимость рКа от q_H^+ .

Полученную формулу необходимо использовать только для класса инденов.

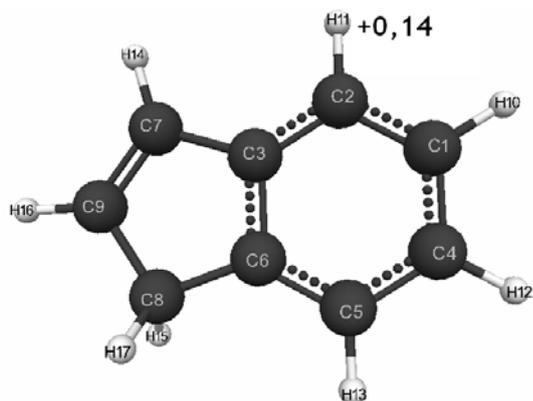


Рис. 1 - Геометрическое и электронное строение молекулы индена (Метод АМ1).

($E_0 = -121671$ кДж/моль, $E_{эл} = -573287$ кДж/моль)

Таблица 1 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы индена (Метод АМ1)

Длины связей	R,Å	Валентные углы	Град
C(2)-C(1)	1.40	C(6)-C(3)-C(2)	121
C(3)-C(2)	1.38	C(1)-C(2)-C(3)	118
C(3)-C(6)	1.43	C(5)-C(6)-C(3)	121
C(4)-C(1)	1.39	C(8)-C(6)-C(3)	109
C(5)-C(4)	1.40	C(2)-C(1)-C(4)	121
C(6)-C(5)	1.38	C(1)-C(4)-C(5)	121
C(7)-C(3)	1.47	C(4)-C(5)-C(6)	119
C(8)-C(6)	1.50	C(9)-C(8)-C(6)	103
C(8)-C(9)	1.51	C(2)-C(3)-C(7)	131
C(9)-C(7)	1.36	C(6)-C(3)-C(7)	108
H(10)-C(1)	1.10	C(5)-C(6)-C(8)	131
H(11)-C(2)	1.10	C(7)-C(9)-C(8)	111
H(12)-C(4)	1.10	C(3)-C(7)-C(9)	109
H(13)-C(5)	1.10	C(2)-C(1)-H(10)	119
H(14)-C(7)	1.09	C(1)-C(2)-H(11)	121
H(15)-C(8)	1.12	C(1)-C(4)-H(12)	120
H(16)-C(9)	1.09	C(4)-C(5)-H(13)	120
H(17)-C(8)	1.12	C(3)-C(7)-H(14)	123
		C(6)-C(8)-H(15)	111
		C(9)-C(8)-H(15)	111
		C(7)-C(9)-H(16)	128
		C(6)-C(8)-H(17)	111
		C(9)-C(8)-H(17)	111

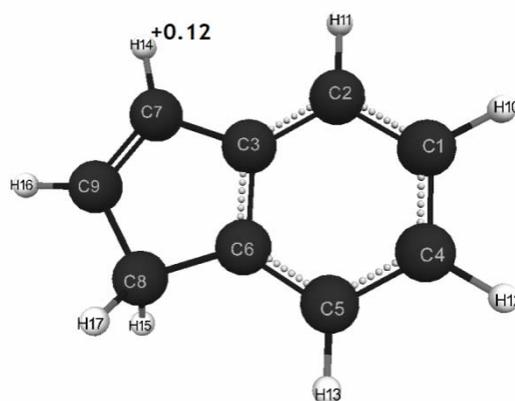


Рис. 2 - Геометрическое и электронное строение молекулы индена (Метод РМ3).

($E_0 = -114665$ кДж/моль, $E_{эл} = -560529$ кДж/моль)

Таблица 2 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы индена (Метод РМ3)

Длины связей	R,Å	Валентные углы	Град
C(2)-C(1)	1.40	C(6)-C(3)-C(2)	121
C(3)-C(2)	1.39	C(1)-C(2)-C(3)	118
C(3)-C(6)	1.41	C(5)-C(6)-C(3)	121
C(4)-C(1)	1.39	C(8)-C(6)-C(3)	109
C(5)-C(4)	1.40	C(2)-C(1)-C(4)	121
C(6)-C(5)	1.38	C(1)-C(4)-C(5)	121
C(7)-C(3)	1.46	C(4)-C(5)-C(6)	118
C(8)-C(6)	1.50	C(9)-C(8)-C(6)	103
C(8)-C(9)	1.51	C(2)-C(3)-C(7)	131
C(9)-C(7)	1.35	C(6)-C(3)-C(7)	108
H(10)-C(1)	1.09	C(5)-C(6)-C(8)	130
H(11)-C(2)	1.09	C(7)-C(9)-C(8)	111
H(12)-C(4)	1.09	C(3)-C(7)-C(9)	109
H(13)-C(5)	1.09	C(2)-C(1)-H(10)	119
H(14)-C(7)	1.09	C(1)-C(2)-H(11)	121
H(15)-C(8)	1.11	C(1)-C(4)-H(12)	120
H(16)-C(9)	1.09	C(4)-C(5)-H(13)	121
H(17)-C(8)	1.11	C(3)-C(7)-H(14)	123
		C(6)-C(8)-H(15)	112
		C(9)-C(8)-H(15)	112
		C(7)-C(9)-H(16)	127
		C(6)-C(8)-H(17)	112
		C(9)-C(8)-H(17)	112

Заключение

Таким образом, нами впервые выполнен квантово-химический расчёт молекулы индена методами АМ1 и РМ3. Получено оптимизированное и геометрическое строение этого соединения. Теоретически оценена кислотная сила индена по формуле (1), которая получена методом регрессионного анализа. Для метода АМ1 рКа=26, а для РМ3 – рКа=23. В соответствии с экспериментальными данными находится значение рКа, рассчитанное методом РМ3. В связи с этим, рекомендуется теоретическую оценку кислотной силы инденов выполнять методом РМ3. Для случая, когда не удаётся подобрать квантово-химический метод расчёта q_H^+ , предложен алгоритм получения формулы оценки кислотной силы рКа для конкретного класса соединений.

Литература

1. Р. Белл. Протон в химии, изд. Мир, г. Москва, 1977, с. 128
2. V. A. Babkin, R. G. Fedunov, O. A. Ponomarev, Ju. A. Sangalov, E. Ju. Sangalov, K. S. Minsker, G. E. Zaikov. Quantum-Chemical calculation of parameters of acidic strength of reactive fuels by MNDO method. *Oxidation Communications*, V. 21, No4, pp. 454-460, 1998.
3. V. A. Babkin, R. G. Fedunov, K. S. Minsker and anothers. Connection of the Universal Acidity Index of H-acids with the Charge on Hydrogen Atom (AB INITIO Method). *Oxidation Communication* 25, No 1, pp. 21-47, 2002.
4. Бабкин В. А., Андреев Д. С., Фомичев В. Т., Заиков Г. Е., Мухамедзянова Э. Р. О корреляционной зависимости универсального показателя кислотности с максимальным зарядом на атоме водорода Н-кислот. Метод AM1. г. Казань. Вестник Казанского технологического университета. 2012г., №10, с. 15-19.
5. V. A. Babkin, D. M. Kolmak. Research of Geometrical and Electronic Structure of Molecule Indene. Method MNDO in book: *Quantum-Chemical Calculations of Molecular Systems as the Basis of Nanotechnologies in Applied Quantum Chemistry*. New York, Nova Publisher. 2012.,pp. 365-369.
6. M.W. Shmidt, K.K. Baldrosge, J.A. Elbert, M.S. Gordon, and anothers General Atomic and Molecular Electronic Structure Systems. *J. Comput. Chem.* №14. P. 1347-1363, 1993
7. B.M. Bode and M.S. Gordon. MacMolPlt: A Graphical User Interface for GAMESS. *J. Molec. Graphics.* №16. P. 133-138, 1998

© **В. А. Бабкин** - д-р хим. наук, проф. нач. научн. отдела Себряковского филиала Волгоградского госуд. архитектурно-строительного ун-та, Babkin_v.a@mail.ru; **А. В. Игнатов** – студ. группы С-21д Себряковского филиала Волгоградского госуд. архитектурно-строительного ун-та, bartsimpson35@yandex.ru; **Д. С. Андреев** – студ. группы ПСК-51-д Себряковского филиала Волгоградского госуд. архитектурно-строительного ун-та, power_words@mail.ru; **О. В. Стоянов**, д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии пластических масс КНИТУ, stoyanov@mail.ru; **Г. Е. Заиков** - Институт биохимической физики, РАН, Москва, chembio@sky.chph.ras.ru.