

В. А. Бабкин, И. Н. Козлов, О. В. Стоянов,
Г. Е. Заиков

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ МОЛЕКУЛЫ 1,4 -(1,1'-ДИИНДЕНИЛ)ТРАНС-БУТЕНА-2 И 1,2 -(3,3'-ДИИНДЕНИЛ)БУТАНА МЕТОДОМ MNDO

Ключевые слова: квантово-химический расчет, метод MNDO, 1,4 -(1,1'-диинденил)транс-бутен-2 и 1,2 -(3,3'-диинденил)бутана, кислотная сила.

Впервые выполнен квантово-химический расчет молекулы 1,4 -(1,1'-диинденил)транс-бутена-2 и 1,2 -(3,3'-диинденил)бутана методом MNDO с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этого соединения. Теоретически оценена его кислотная сила ($pK_a = 32$). Установлено, что молекула 1,4 -(1,1'-диинденил)транс-бутена-2 и 1,2 -(3,3'-диинденил)бутана относится к классу очень слабых кислот ($pK_a > 14$).

Keywords: quantum chemical calculation, method MNDO, 1,4 -(1,1'-diindenil)trans-buten-2 and 1,2 -(3,3'-diindenil)butan, acid strength.

For the first time it is executed quantum chemical calculation of a molecule of 1,4 -(1,1'-diindenil)trans-buten-2 and 1,2 -(3,3'-diindenil)butan method MNDO with optimization of geometry on all parameters. The optimized geometrical and electronic structure of this connection is received. Acid force of 1,4 -(1,1'-diindenil)trans-buten-2 and 1,2 -(3,3'-diindenil)butan is theoretically appreciated. It is established, than it to relate to a class of very weak H-acids ($pK_a = +32$, where pK_a -universal index of acidity).

Введение

Целью настоящей работы является квантово-химический расчет молекулы 1,4 -(1,1'-диинденил)транс-бутена-2 и 1,2 -(3,3'-диинденил)бутана [1] методом MNDO с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом, встроенным в PC GAMESS [2], в приближении изолированной молекулы в газовой фазе и теоретическая оценка его кислотной силы. Для визуального представления модели молекулы использовалась известная программа MacMolPlt [3].

Результаты расчетов

Оптимизированное геометрическое и электронное строение, общая энергия и электронная энергия молекулы 1,4 -(1,1'-диинденил)транс-бутена-2 и 1,2 -(3,3'-диинденил)бутана получена методом MNDO и показаны на рис.1-2 и в табл.1-3. Используя известную формулу $pK_a = 42,11 - 147,18 q_{max}^{H^+}$ [4] ($q_{max}^{H^+} = +0,07$ - максимальный заряд на атоме водорода, pK_a - универсальный показатель кислотности см. табл.1-3), которая с успехом используется, например, в работах [5-14], находим значение кислотной силы равное $pK_a = 32$.

Таким образом, нами впервые выполнен квантово-химический расчет молекулы 1,4 -(1,1'-диинденил)транс-бутена-2 и 1,2 -(3,3'-диинденил)бутана методом MNDO. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этого соединения. Теоретически оценена его кислотная сила $pK_a = 32$. Установлено, что 1,4 -(1,1'-диинденил)транс-бутен-2 и 1,2 -(3,3'-диинденил)бутана относится к классу очень слабых H-кислот ($pK_a > 14$).

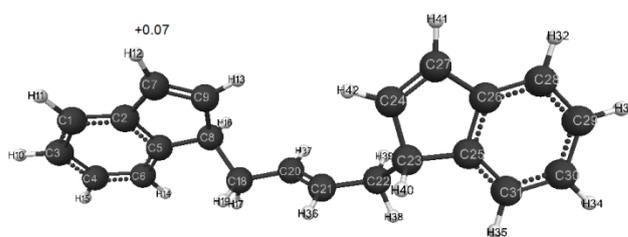


Рис. 1 - Геометрическое и электронное строение молекулы 1,4 -(1,1'-диинденил)транс-бутена-2 ($E_0 = -297916$ кДж/моль, $E_{эл} = -2085995$ кДж/моль)

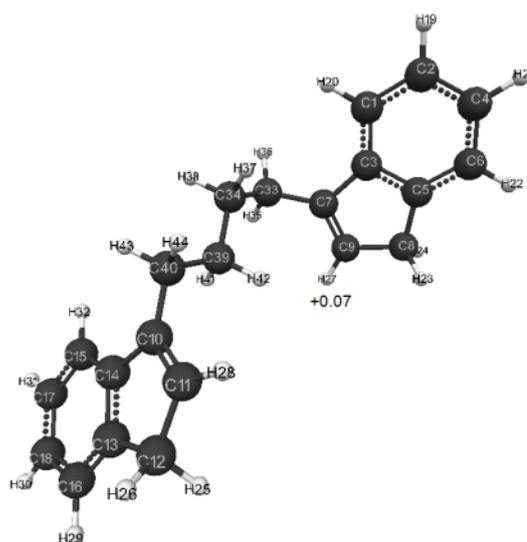


Рис. 2 - Геометрическое и электронное строение молекулы 1,2 -(3,3'-диинденил)бутана ($E_0 = -300793$ кДж/моль, $E_{эл} = -2171123$ кДж/моль)

Таблица 1 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы 1,4 -(1,1'-диинденил)транс-бутена-2

Длины связей	R,Å	Валентные углы	Град
C(2)-C(1)	1,40	C(2)-C(1)-C(3)	119
C(3)-C(1)	1,41	C(1)-C(3)-C(4)	121
C(4)-C(3)	1,40	C(5)-C(6)-C(4)	119
C(4)-C(6)	1,41	C(1)-C(2)-C(5)	121
C(5)-C(2)	1,44	C(2)-C(5)-C(6)	120
C(6)-C(5)	1,40	C(1)-C(2)-C(7)	131
C(7)-C(2)	1,47	C(2)-C(5)-C(8)	109
C(8)-C(5)	1,53	C(7)-C(9)-C(8)	112
C(8)-C(9)	1,53	C(2)-C(7)-C(9)	110
C(9)-C(7)	1,36	C(1)-C(3)-H(10)	119
H(10)-C(3)	1,09	C(2)-C(1)-H(11)	121
H(11)-C(1)	1,09	C(2)-C(7)-H(12)	123
H(12)-C(7)	1,08	C(7)-C(9)-H(13)	127
H(13)-C(9)	1,08	C(5)-C(6)-H(14)	122
H(14)-C(6)	1,09	C(3)-C(4)-H(15)	120
H(15)-C(4)	1,09	C(5)-C(8)-C(16)	114
C(16)-C(8)	1,55	C(8)-C(16)-H(17)	109
H(17)-C(16)	1,12	C(5)-C(8)-H(18)	108
H(18)-C(8)	1,12	C(8)-C(16)-H(19)	109
H(19)-C(16)	1,11	C(8)-C(16)-C(20)	115
C(20)-C(16)	1,51	C(16)-C(20)-C(21)	125
C(21)-C(20)	1,35	C(20)-C(21)-C(22)	125
C(22)-C(21)	1,51	C(21)-C(22)-C(23)	115
C(23)-C(22)	1,55	C(22)-C(23)-C(24)	115
C(24)-C(23)	1,53	C(22)-C(23)-C(25)	115
C(25)-C(23)	1,53	C(23)-C(25)-C(26)	109
C(26)-C(25)	1,44	C(24)-C(27)-C(26)	110
C(26)-C(27)	1,47	C(23)-C(24)-C(27)	112
C(27)-C(24)	1,36	C(25)-C(26)-C(28)	121
C(28)-C(26)	1,40	C(26)-C(28)-C(29)	119
C(29)-C(28)	1,41	C(28)-C(29)-C(30)	121
C(30)-C(29)	1,40	C(25)-C(31)-C(30)	119
C(30)-C(31)	1,41	C(23)-C(25)-C(31)	131
C(31)-C(25)	1,40	C(26)-C(28)-H(32)	121
H(32)-C(28)	1,09	C(28)-C(29)-H(33)	119
H(33)-C(29)	1,09	C(29)-C(30)-H(34)	120
H(34)-C(30)	1,09	C(25)-C(31)-H(35)	122
H(35)-C(31)	1,09	C(20)-C(21)-H(36)	120
H(36)-C(21)	1,10	C(16)-C(20)-H(37)	114
H(37)-C(20)	1,10	C(21)-C(22)-H(38)	107
H(38)-C(22)	1,12	C(21)-C(22)-H(39)	111
H(39)-C(22)	1,11	C(22)-C(23)-H(40)	109
H(40)-C(23)	1,12	C(24)-C(27)-H(41)	127
H(41)-C(27)	1,08	C(23)-C(24)-H(42)	122
H(42)-C(24)	1,08		

Таблица 2 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы 1,2 -(3,3'-диинденил)бутана

Длины связей	R,Å	Валентные углы	Град
C(2)-C(1)	1,41	C(2)-C(1)-C(3)	119
C(3)-C(1)	1,40	C(1)-C(2)-C(4)	121
C(4)-C(2)	1,40	C(5)-C(6)-C(4)	119
C(4)-C(6)	1,41	C(1)-C(3)-C(5)	120
C(5)-C(3)	1,44	C(3)-C(5)-C(6)	121
C(6)-C(5)	1,40	C(1)-C(3)-C(7)	132
C(7)-C(3)	1,49	C(3)-C(5)-C(8)	109
C(8)-C(5)	1,52	C(7)-C(9)-C(8)	112
C(8)-C(9)	1,52	C(3)-C(7)-C(9)	108
C(9)-C(7)	1,37	C(39)-C(40)-C(10)	116
C(10)-C(40)	1,50	C(40)-C(10)-C(11)	127
C(11)-C(10)	1,37	C(10)-C(11)-C(12)	112
C(12)-C(11)	1,52	C(11)-C(12)-C(13)	102
C(13)-C(12)	1,52	C(10)-C(14)-C(13)	108
C(13)-C(14)	1,44	C(40)-C(10)-C(14)	125
C(14)-C(10)	1,49	C(10)-C(14)-C(15)	132
C(15)-C(14)	1,40	C(12)-C(13)-C(16)	130
C(16)-C(13)	1,40	C(14)-C(15)-C(17)	119
C(17)-C(15)	1,41	C(16)-C(18)-C(17)	121
C(17)-C(18)	1,40	C(13)-C(16)-C(18)	119
C(18)-C(16)	1,41	C(1)-C(2)-H(19)	119
H(19)-C(2)	1,09	C(2)-C(1)-H(20)	119
H(20)-C(1)	1,09	C(2)-C(4)-H(21)	120
H(21)-C(4)	1,09	C(5)-C(6)-H(22)	121
H(22)-C(6)	1,09	C(5)-C(8)-H(23)	112
H(23)-C(8)	1,11	C(5)-C(8)-H(24)	112
H(24)-C(8)	1,11	C(11)-C(12)-H(25)	112
H(25)-C(12)	1,11	C(11)-C(12)-H(26)	112
H(26)-C(12)	1,11	C(7)-C(9)-H(27)	127
H(27)-C(9)	1,08	C(10)-C(11)-H(28)	127
H(28)-C(11)	1,08	C(13)-C(16)-H(29)	121
H(29)-C(16)	1,09	C(16)-C(18)-H(30)	120
H(30)-C(18)	1,09	C(15)-C(17)-H(31)	119
H(31)-C(17)	1,09	C(14)-C(15)-H(32)	122
H(32)-C(15)	1,09	C(3)-C(7)-C(33)	125
C(33)-C(7)	1,50	C(7)-C(33)-C(34)	114
C(34)-C(33)	1,54	C(7)-C(33)-H(35)	109
H(35)-C(33)	1,11	C(7)-C(33)-H(36)	109
H(36)-C(33)	1,12	C(33)-C(34)-H(37)	109
H(37)-C(34)	1,11	C(33)-C(34)-H(38)	109
H(38)-C(34)	1,11	C(33)-C(34)-C(39)	114
C(39)-C(34)	1,54	C(34)-C(39)-C(40)	116
C(40)-C(39)	1,55	C(34)-C(39)-H(41)	109
H(41)-C(39)	1,12	C(34)-C(39)-H(42)	109
H(42)-C(39)	1,11	C(39)-C(40)-H(43)	108
H(43)-C(40)	1,12	C(39)-C(40)-H(44)	109
H(44)-C(40)	1,12		

Таблица 3 - Общая энергия (E_0 , кДж/моль), максимальный заряд на атоме водорода (q_{max}^{H+}), универсальный показатель кислотности (pKa) мономеров

Мономер	$-E_0$	q_{max}^{H+}	pKa
1,4 -(1,1'-диинденил)транс-бутена-2	297916	+0,07	32
1,2 -(3,3'-диинденил)бутана	300793	+0,07	32

Литература

1. Дж Кеннеди. *Катионная полимеризация олефинов*. Изд-во «Мир»– М., 1978. – 431 с..
2. M.W. Shmidt, K.K. Baldrosge, J.A. Elbert, M.S. Gordon, and others. General Atomic and Molecular Electronic Structure Systems. *J. Comput. Chem.* №14. P. 1347-1363, 1993
3. V.M. Bode and M.S. Gordon. MacMolPlt: A Graphical User Interface for GAMESS. *J. Molec. Graphics.* №16. P. 133-138, 1998.
4. V.A. Babkin, R.G. Fedunov, K.S. Minsker. and others. Oxidation communication, 2002, №1, 25, 21-47.
5. В.А. Бабкин, В.В. Трифионов, Г.Е. Заиков, С.Ю. Софьина. Квантово-химический расчет молекулы о-аллилоксистирола методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* Т. 15, №13, с. 166-167, 2012.
6. В.А. Бабкин, В.В. Трифионов, С.Н. Русанова, Г.Е. Заиков. Квантово-химический расчет молекулы п-аллилоксистирола методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* Т. 15, №13, с. 168, 2012.
7. В.А. Бабкин, В.В. Трифионов, Г.А. Заиков, Л.Е. Кузнецова. Квантово-химический расчет молекулы транс-изосафрола методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* Т. 15, №13, с. 169-170, 2012.
8. В.А. Бабкин, Д.С. Андреев, Е.С. Титова, И.Ю. Каменева, А.И. Рахимов, Г.Е. Заиков, Л.Е. Кузнецова. Оценка кислотной силы некоторых фторсодержащих пиримидинов методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* Т. 15, №14, с. 16-18, 2012.
9. В.А. Бабкин, И.А. Короткова, Е.С. Титова, Г.Е. Заиков, О.В. Стоянов, Д.С. Андреев. Теоретическая оценка кислотной силы некоторых пиримидинов методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* Т. 15, №20, с. 17-21, 2012.
10. В.А. Бабкин, И.А. Короткова, Е.С. Титова, Г.Е. Заиков, О.В. Стоянов, Д.С. Андреев. Квантовохимический расчет некоторых пиримидинов методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* Т. 15, №21, с. 7-10, 2012.
11. В.А. Бабкин, А.В. Игнатов, А.Н. Игнатов, М.Н. Гулюкин, В.Ю. Дмитриев, О.В. Стоянов, Г.Е. Заиков. Квантовохимический расчет некоторых молекул триборололов. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* Т. 16, №2, с. 15-17, 2013.
12. В.А. Бабкин, Д.С. Андреев, А.В. Игнатов, О.В. Стоянов, Г.Е. Заиков. Квантово-химическое изучение механизма протонирования 4-метилпентена-1 методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* Т. 16, №3, с.11-16, 2013.
13. В.А. Бабкин, Д.С. Андреев, А.В. Игнатов, О.В. Стоянов, Г.Е. Заиков. Квантово-химическое изучение механизма протонирования 4-метилгексена-1 методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* Т. 16, №3, с.16-19, 2013.
14. В.А. Бабкин, Д.С. Андреев, А.В. Игнатов, О.В. Стоянов, Г.Е. Заиков. Квантово-химическое изучение механизма протонирования 4,4-диметилпентена-1 методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* Т. 16, №4, с.23-25, 2013.

© **В. А. Бабкин** - д-р хим. наук, проф. нач. научн. отдела Себряковского филиала Волгоградского госуд. архитектурно-строительного ун-та, Babkin_v.a@mail.ru; **И. Н. Козлов** – студ. того же вуза; **О. В. Стоянов** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии пластических масс КНИТУ; **Г. Е. Заиков** - Институт биохимической физики РАН, e-mail: chembio@sky.chph.ras.ru.