УДК 547.022:544.183.26

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

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ МОЛЕКУЛЫ 2-ФЕНИЛБУТАДИЕНА-1,3 И 1-ФЕНИЛ-4-МЕТИЛБУТАДИЕНА-1,3 МЕТОДОМ MNDO

Ключевые слова: квантово-химический расчет, метод MNDO, 2-фенилбутадиен-1,3 и 1-фенил-4-метилбутадиена-1,3, кислотная сила.

Впервые выполнен квантово-химический расчет молекулы 2-фенилбутадиена-1,3 и 1-фенил-4-метилбутадиена-1,3 методом MNDO с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этого соединения. Теоретически оценена его кислотная сила (pKa = 33). Установлено, что молекула 2-фенилбутадиена-1,3 и 1-фенил-4-метилбутадиена-1,3 относится к классу очень слабых кислот (pKa>14).

Keywords: quantum chemical calculation, method MNDO, 2-phenylbutadiene-1,3 and 1-phenyl-4-methylbutadiene-1,3, acid strength.

For the first time it is executed quantum chemical calculation of a molecule of 2-phenylbutadiene-1,3 and 1-phenyl-4-methylbutadiene-1,3 method MNDO with optimization of geometry on all parameters. The optimized geometrical and electronic structure of this connection is received. Acid force of 2-phenylbutadiene-1,3 and 1-phenyl-4-methylbutadiene-1,3 is theoretically appreciated. It is established, that it to relate to a class of very weak H-acids (pKa=+33, where pKa-universal index of acidity).

Введение

Целью настоящей работы является квантово-химический расчет молекулы 2-фенилбутадиена-1,3 и 1-фенил-4-метилбутадиена-1,3 [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 MacMolPl t[3].

Результаты расчетов

Оптимизированное геометрическое и электронное строение, общая энергия и электронная энергия молекулы 2-фенилбутадиена-1,3 и 1-фенил-4-метилбутадиена-1,3 получена методом MNDO и показаны на рис.1-2 и в табл.1-2. Используя известную формулу [4]pKa=42,11-147,18 q_{max}^{H+} (q_{max}^{H+}= +0,06-

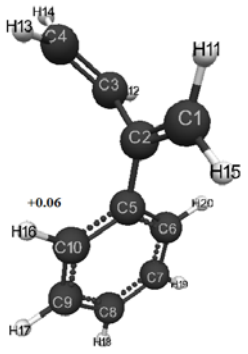

Рис. 1 - Геометрическое и электронное строение молекулы 2-фенилбутадиена-1,3 (E_0= -136610 кДж/моль, $E_{эл}$= -671042 кДж/моль)

максимальный заряд на атоме водорода, pKa - универсальный показатель кислотности см. табл.1-3), которая с успехом используется, например, в работах [5-14], находим значение кислотной силы равное pKa = 33.

Таблица 1 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы 2-фенилбутадиена-1,3

Длины связей	R,A	Валентные углы	Град
C(2)-C(1)	1,35	C(1)-C(2)-C(3)	123
C(3)-C(2)	1,48	C(2)-C(3)-C(4)	126
C(4)-C(3)	1,34	C(1)-C(2)-C(5)	122
C(5)-C(2)	1,49	C(9)-C(10)-C(5)	121
C(5)-C(10)	1,41	C(2)-C(5)-C(6)	121
C(6)-C(5)	1,41	C(5)-C(6)-C(7)	121
C(7)-C(6)	1,41	C(6)-C(7)-C(8)	120
C(8)-C(7)	1,41	C(7)-C(8)-C(9)	120
C(9)-C(8)	1,41	C(8)-C(9)-C(10)	120
C(10)-C(9)	1,41	C(2)-C(5)-C(10)	121
H(11)-C(1)	1,09	C(2)-C(1)-H(11)	123
H(12)-C(3)	1,10	C(2)-C(3)-H(12)	114
H(13)-C(4)	1,09	C(3)-C(4)-H(13)	124
H(14)-C(4)	1,09	C(3)-C(4)-H(14)	122
H(15)-C(1)	1,09	C(2)-C(1)-H(15)	123
H(16)-C(10)	1,09	C(9)-C(10)-H(16)	119
H(17)-C(9)	1,09	C(8)-C(9)-H(17)	120
H(18)-C(8)	1,09	C(7)-C(8)-H(18)	120
H(19)-C(7)	1,09	C(6)-C(7)-H(19)	120
H(20)-C(6)	1,09	C(5)-C(6)-H(20)	120

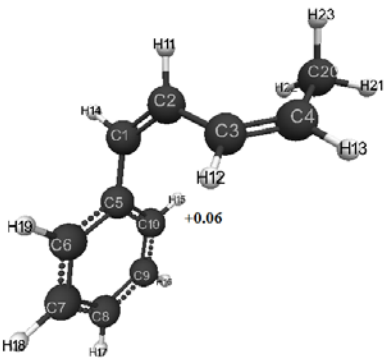

Рис. 2 - Геометрическое и электронное строение молекулы 1-фенил-4-метилбутадиена-1,3 (E_0= -151708 кДж/моль, $E_{эл}$= -780374 кДж/моль)

Таблица 2 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы 1-фенил-4-метилбутадиена-1,3

Длины связей	R,A	Валентные углы	Град
C(2)-C(1)	1,35	C(1)-C(2)-C(3)	127
C(3)-C(2)	1,47	C(2)-C(3)-C(4)	127
C(4)-C(3)	1,35	C(2)-C(1)-C(5)	128
C(5)-C(1)	1,48	C(9)-C(10)-C(5)	121
C(5)-C(10)	1,41	C(1)-C(5)-C(6)	121
C(6)-C(5)	1,42	C(5)-C(6)-C(7)	121
C(7)-C(6)	1,41	C(6)-C(7)-C(8)	120
C(8)-C(7)	1,41	C(7)-C(8)-C(9)	120
C(9)-C(8)	1,41	C(8)-C(9)-C(10)	120
C(10)-C(9)	1,41	C(1)-C(5)-C(10)	121
H(11)-C(2)	1,10	C(1)-C(2)-H(11)	118
H(12)-C(3)	1,10	C(2)-C(3)-H(12)	114
H(13)-C(4)	1,10	C(3)-C(4)-H(13)	118
H(14)-C(1)	1,10	C(2)-C(1)-H(14)	119
H(15)-C(10)	1,09	C(9)-C(10)-H(15)	119
H(16)-C(9)	1,09	C(8)-C(9)-H(16)	120
H(17)-C(8)	1,09	C(7)-C(8)-H(17)	120
H(18)-C(7)	1,09	C(6)-C(7)-H(18)	120
H(19)-C(6)	1,09	C(5)-C(6)-H(19)	120
C(20)-C(4)	1,50	C(3)-C(4)-C(20)	128
H(21)-C(20)	1,11	C(4)-C(20)-H(21)	111
H(22)-C(20)	1,11	C(4)-C(20)-H(22)	112
H(23)-C(20)	1,11	C(4)-C(20)-H(23)	111

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	2-фенилбутадиен-1,3	136610	+0,06	33
2	1-фенил-4-метил-бутадиен-1,3	151708	+0,06	33

Таким образом, нами впервые выполнен квантово-химический расчет молекулы 2-фенилбутадиена-1,3 и 1-фенил-4-метилбутадиена-1,3 методом MNDO. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этого соединения. Теоретически оценена его кислотная сила pKa = 33. Установлено, что 2-фенилбутадиен-1,3 и 1-фенил-4-метилбутадиена-1,3 относится к классу очень слабых Н-кислот (pKa>14).

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 anothers General Atomic and Molecular Electronic Structure Systems. *J. Comput. Chem*. №14. P. 1347-1363, 1993
3. B.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 anothers. Oxidation communication, 2002,№1, 25, 21-47.
5. В.А. Бабкин, В.В. Трифонов, 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. Трифонов, 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. Трифонов, 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 триборотолов. *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 государственного архитектурно-строительного университета, Babkin_v.a@mail.ru; **Д. С. Андреев** - студ. Себряковского филиала Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета, power_words@mail.ru; **О. В. Стоянов –** д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии пластических масс КНИТУ; **Г. Е. Заиков** - д-р хим. наук, проф. Института биохимической физики РАН, chembio@sky.chph.ras.ru.