

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

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ МОЛЕКУЛЫ 1,1'-ДИИНДЕНИЛА И БРОМБУТИЛИНДЕНА МЕТОДОМ MNDO

Ключевые слова: квантово-химический расчет, метод MNDO, 1,1'-диинденил и бромбутилиндена, кислотная сила.

Впервые выполнен квантово-химический расчет молекулы 1,1'-диинденила и бромбутилиндена 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 1,1'-диинденила и бромбутилиндена относится к классу очень слабых кислот ($pK_a > 14$).

Keywords: quantum chemical calculation, method MNDO, 1,1'-diindenil and brombutilinden, acid strength.

For the first time it is executed quantum chemical calculation of a molecule of 1,1'-diindenil and brombutilinden method MNDO with optimization of geometry on all parameters. The optimized geometrical and electronic structure of this connection is received. Acid force of 1,1'-diindenil and brombutilinden 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 1,1'-диинденила и бромбутилиндена [1] методом MNDO с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом, встроенным в PCGAMESS [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 1,1'-диинденила и бромбутилиндена 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 $pK_a = 32$.

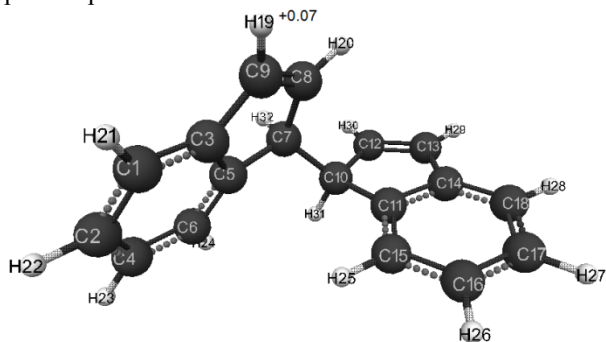


Рис. 1 - Геометрическое и электронное строение молекулы 1,1'-диинденила ($E_0 = -240467$ кДж/моль, $E_{эл} = -1614269$ кДж/моль)

Таблица 1 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы 1,1'-диинденила

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(8)-C(9)-C(3)	110
C(3)-C(9)	1,47	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)	121
C(5)-C(3)	1,44	C(3)-C(5)-C(6)	120
C(6)-C(5)	1,40	C(3)-C(5)-C(7)	109
C(7)-C(5)	1,53	C(5)-C(7)-C(8)	102
C(8)-C(7)	1,53	C(7)-C(8)-C(9)	112
C(9)-C(8)	1,36	C(5)-C(7)-C(10)	117
C(10)-C(7)	1,55	C(7)-C(10)-C(11)	118
C(11)-C(10)	1,53	C(7)-C(10)-C(12)	113
C(12)-C(10)	1,53	C(10)-C(12)-C(13)	112
C(13)-C(12)	1,36	C(11)-C(14)-C(13)	108
C(13)-C(14)	1,47	C(10)-C(11)-C(14)	109
C(14)-C(11)	1,44	C(10)-C(11)-C(15)	131
C(15)-C(11)	1,40	C(11)-C(15)-C(16)	119
C(16)-C(15)	1,41	C(15)-C(16)-C(17)	121
C(17)-C(16)	1,40	C(14)-C(18)-C(17)	119
C(17)-C(18)	1,41	C(11)-C(14)-C(18)	121
C(18)-C(14)	1,40	C(8)-C(9)-H(19)	127
H(19)-C(9)	1,08	C(7)-C(8)-H(20)	122
H(20)-C(8)	1,08	C(2)-C(1)-H(21)	120
H(21)-C(1)	1,09	C(1)-C(2)-H(22)	119
H(22)-C(2)	1,09	C(2)-C(4)-H(23)	120
H(23)-C(4)	1,09	C(5)-C(6)-H(24)	122
H(24)-C(6)	1,09	C(11)-C(15)-H(25)	122
H(25)-C(15)	1,09	C(15)-C(16)-H(26)	119
H(26)-C(16)	1,09	C(16)-C(17)-H(27)	120
H(27)-C(17)	1,09	C(14)-C(18)-H(28)	121
H(28)-C(18)	1,09	C(12)-C(13)-H(29)	127
H(29)-C(13)	1,08	C(10)-C(12)-H(30)	121
H(30)-C(12)	1,08	C(7)-C(10)-H(31)	108
H(31)-C(10)	1,12	C(5)-C(7)-H(32)	107
H(32)-C(7)	1,12		

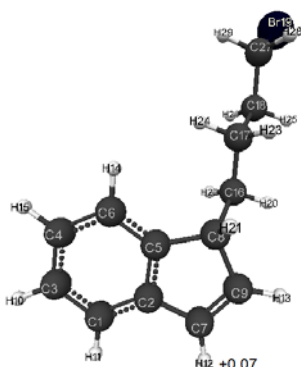


Рис. 2 - Геометрическое и электронное строение молекулы бромбутилдена
($E_0 = -214014$ кДж/моль, $E_{эл} = -1202886$ кДж/моль)

Таблица 2 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы бромбутилдена

Длины связей	R, Å	Валентные углы	Гра д
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)	126
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)-C(17)	117
C(17)-C(16)	1,54	C(16)-C(17)-C(18)	116
C(18)-C(17)	1,54	C(17)-C(18)-Br(19)	152
Br(19)-C(17)	1,89	C(8)-C(16)-H(20)	109
H(20)-C(16)	1,11	C(5)-C(8)-H(21)	108
H(21)-C(8)	1,12	C(8)-C(16)-H(22)	109
H(22)-C(16)	1,12	C(16)-C(17)-H(23)	110
H(23)-C(17)	1,11	C(16)-C(17)-H(24)	107
H(24)-C(17)	1,12	C(17)-C(18)-H(25)	110
H(25)-C(18)	1,11	C(17)-C(18)-H(26)	109
H(26)-C(18)	1,11	C(17)-C(18)-C(27)	113
C(27)-C(18)	1,53	C(18)-C(27)-H(28)	112
H(28)-C(27)	1,11	C(18)-C(27)-H(29)	112
H(29)-C(27)	1,11		

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	1,1'-диинденила	240467	+0,07	32
2	бромбутилдена	214014	+0,07	32

Таким образом, нами впервые выполнен квантово-химический расчет молекулы 1,1'-

диинденила и бромбутилдена методом MNDO. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этого соединения. Теоретически оценена его кислотная сила pKa = 32. Установлено, что 1,1'-диинденил и бромбутилдена относятся к классу очень слабых H-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. 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, 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.
8. В.А. Бабкин, Д.С. Андреев, О.В. Стоянов, Г.Е. Заиков. Квантово-химический расчет молекулы бутадиена-1,3 и 2-метилбутадиена-1,3 методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* Т.16, №8, с.21 -25, 2013.
9. В.А. Бабкин, Д.С. Андреев, О.В. Стоянов, Г.Е. Заиков. Квантово-химический расчет молекулы пентадиена-1,3 и транс,транс-гексадиена-2,4 методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* Т.16, №8, с.25 -27, 2013г.
10. 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. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* Т.16, №8, с.38-41, 2013.
11. В.А. Бабкин, Д.С. Андреев, О.В. Стоянов, Г.Е. Заиков. Квантово-химический расчет молекулы 2,3-диметилбутадиена-1,3, аллоцимена и хлоропрена методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* Т.16, №8, с.41 -43, 2013.
12. В.А. Бабкин, Д.С. Андреев, О.В. Стоянов, Г.Е. Заиков Квантово-химический расчет молекулы мирцена и трансгексатриена-1,3,5 методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* Т.16, №8, с.43 -48, 2013.
13. В.А. Бабкин, Д.С. Андреев, О.В. Стоянов, Г.Е. Заиков. Квантово-химический расчет молекулы цис,транс-гексадиена-2,4 и цис,цис-гексадиена-2,4 методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* Т.16, №9, с.7-9, 2013.
14. В.А. Бабкин, Д.С. Андреев, О.В. Стоянов, Г.Е. Заиков. Квантово-химический расчет молекулы транс-2-метилпентадиена-1,3 и транс-3-метилпентадиена-1,3 методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* Т.16, №9, с.9-11, 2013.