

В. А. Бабкин, А. В. Миронов, Д. С. Захаров, А. С. Белоусов,
А. Н. Игнатов, М. Н. Гулюкин, О. В. Стоянов, Г. Е. Заиков

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКОГО И ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АЛЮМОКСАНДИОЛОВ МЕТОДОМ MNDO

Ключевые слова: квантово-химический расчет, метод MNDO, 3-(цикло-триалюмоксандиол) триалюмоксантетраол-1,1,5,5 и 1-(циклотетраалюмоксантриол) диалюмоксантриола, кислотная сила.

Впервые выполнен квантово-химический расчет молекул 3-(цикло-триалюмоксандиол) триалюмоксантетраол-1,1,5,5 и 1-(циклотетраалюмоксантриол) диалюмоксантриола методом MNDO с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение их соединений. Теоретически оценена их кислотная сила ($pK_a = 14$). Установлено, что молекулы 3-(цикло-триалюмоксандиол) триалюмоксантетраол-1,1,5,5 и 1-(циклотетраалюмоксантриол) диалюмоксантриола относятся к классу слабых кислот ($pK_a=14$).

Keywords: quantum chemical calculation, method MNDO, 3-(cyclo-trialyloxandiol) trialyloxantetraol-1,1,5,5 and 1-(cyclotetraaluminumoxantriol) dialuminumoxantriol, acid strength.

For the first time it is executed quantum chemical calculation of a molecule of 3-(cyclo-trialyloxandiol) trialyloxantetraol-1,1,5,5 and 1-(cyclotetraaluminumoxantriol) dialuminumoxantriol method MNDO with optimization of geometry on all parameters. The optimized geometrical and electronic structure of this connection is received. Acid force of of 3-(cyclo-trialyloxandiol) trialyloxantetraol-1,1,5,5 and 1-(cyclotetraaluminumoxantriol) dialuminumoxantriolis theoretically appreciated. It is established, than it to relate to a class of very weak H-acids ($pK_a=+14$, where pK_a -universal index of acidity).

Введение

Алюмоксандиолы, и в частности, такие как 3-(цикло-триалюмоксандиол) триалюмоксантетраол-1,1,5,5 и 1-(циклотетраалюмоксантриол) диалюмоксантриола, в принципе могут служить адекватными моделями фрагментов оксидных промышленных стекол таких как легкий крон, тяжелый флинт, линзы Фринеля и т.д., которые, как известно [1], могут быть представлены либо в рамках полимерной модели Д.И. Менделеева, так и в рамках современных тетраэдрических моделей. В настоящее время вышеперечисленные алюмоксандиолы не изучались на электронном уровне ни одни из существующих квантово-химических методов. В связи с этим, целью настоящей работы является квантово-химический расчет производных алюмоксандиолов 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]. Расчет для обеих моделей выполнялся в основном состоянии. При этом общий заряд молекулярной системы был равен нулю, а мультиплетность $M=1$ ($M=2S+1$, где S – суммарный спин системы равен нулю, все электроны спарены).

Результаты расчетов

Оптимизированное геометрическое и электронное строение, общая энергия и электронная энергия молекул 3-(цикло-триалюмоксандиол) триалюмоксантетраол-1,1,5,5 и 1-(циклотетраалюмоксантриол) диалюмоксантриола получена методом MNDO и показаны на рис.1-2 и в табл.1-3. Из таблиц 1-2 видно, что все длины связи Al-O рассчитанные квантовохимическим методом MNDO находятся в преде-

лах от 1,62 до 1,68 Å, поэтому относятся к ковалентным связям (ковалентные связи прилученные экспериментальными методами находятся в пределах 1,53-1,78[1]). Валентные углы O-Al-O (находятся в диапазоне для первой модели 109-126° и для второй модели 117-122 °) и угол Al-O-Al (находящиеся в диапазоне для первой модели 131-173° и для второй 152-178 °) угол Al-O-H в диапазоне 122-124°. На рис. 1-2 также показаны максимальные заряды на атомах водорода, которые локализованы для первой модели на атоме H₁₇, и для второй модели - H₂₂. Используя известную формулу $pK_a=42,11-147,18q_{max}^{H+}$ [4], с успехом используемая, например, в работах [5-19] ($q_{max}^{H+} = +0,19$ - максимальный заряд на атоме водорода, pK_a - универсальный показатель кислотности (см. табл.3) находим значение кислотной силы равное $pK_a = 14$.

Таким образом, нами впервые выполнен квантово-химический расчет молекул 3-(цикло-триалюмоксандиол) триалюмоксантетраол-1,1,5,5 и 1-(циклотетраалюмоксантриол) диалюмоксантриола методом MNDO. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этих соединений. Теоретически оценена его кислотная сила $pK_a = 14$. Установлено, что 3-(циклотриалюмоксандиол) триалюмоксантетраол-1,1,5,5 и 1-(циклотетра-алюмоксантриол) диалюмоксантриол относятся к классу слабых H-кислот ($pK_a=14$). Полученные результаты могут способствовать построению моделей таких сложных по стехиометрическому составу оксидных оптических стекол, как легкий крон, тяжелый флинт, линзы Фринеля и т.д., как в рамках полимерной модели Д.И. Менделеева, так и в рамках современных тетраэдрических моделей.

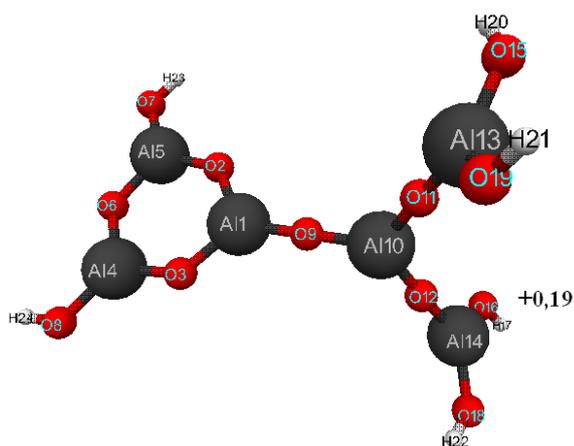


Рис. 1 - Геометрическое и электронное строение молекулы 3-(цикло-триалюмоксандиол) триалюмоксантетраол-1,1,5,5.
($E_0 = -410673$ кДж/моль, $E_{эл} = -1692004$ кДж/моль)

Таблица 1 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы 3-(цикло-триалюмоксандиол) триалюмоксантетраол-1,1,5,5

Длины связей	R, Å	Валентные углы	Град
O(2)-Al(1)	1,67	O(2)-Al(1)-O(3)	109
O(3)-Al(1)	1,68	Al(1)-O(2)-Al(4)	131
Al(4)-O(2)	1,66	Al(1)-O(3)-Al(5)	131
Al(5)-O(3)	1,67	O(3)-Al(5)-O(6)	110
O(6)-Al(5)	1,67	O(3)-Al(5)-O(7)	125
O(7)-Al(5)	1,67	O(2)-Al(4)-O(8)	125
O(8)-Al(4)	1,67	O(2)-Al(1)-O(9)	126
O(9)-Al(1)	1,62	Al(1)-O(9)-Al(10)	178
Al(10)-O(9)	1,64	O(9)-Al(10)-O(11)	120
O(11)-Al(10)	1,64	O(9)-Al(10)-O(12)	120
O(12)-Al(10)	1,64	Al(10)-O(11)-Al(13)	173
Al(13)-O(11)	1,62	Al(10)-O(12)-Al(14)	173
Al(14)-O(12)	1,62	O(11)-Al(13)-O(15)	121
O(15)-Al(13)	1,67	O(12)-Al(14)-O(16)	121
O(16)-Al(14)	1,67	Al(14)-O(16)-H(17)	123
H(17)-O(16)	0,93	O(12)-Al(14)-O(18)	122
O(18)-Al(14)	1,68	O(11)-Al(13)-O(19)	122
O(19)-Al(13)	1,68	Al(13)-O(15)-H(20)	122
H(20)-O(15)	0,93	Al(13)-O(19)-H(21)	123
H(21)-O(19)	0,93	Al(14)-O(18)-H(22)	123
H(22)-O(18)	0,93	Al(5)-O(7)-H(23)	122
H(23)-O(7)	0,93	Al(4)-O(8)-H(24)	122
H(24)-O(8)	0,93		

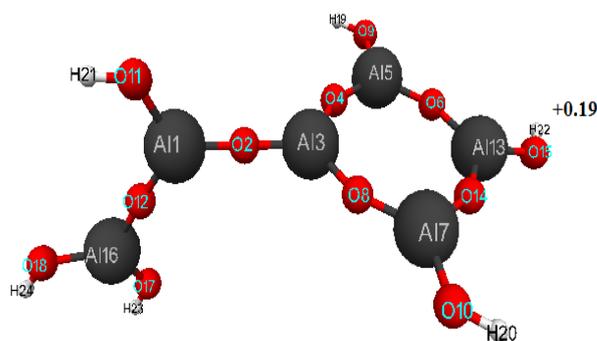


Рис. 2 - Геометрическое и электронное строение молекулы 1-(циклотетраалюмоксантриол) диалюмоксантриола.
($E_0 = -411374$ кДж/моль, $E_{эл} = -1712476$ кДж/моль)

Таблица 2 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы 1-(циклотетраалюмоксантриол) диалюмоксантриола

Длины связей	R, Å	Валентные углы	Град
O(2)-Al(1)	1,63	Al(1)-O(2)-Al(3)	177
Al(3)-O(2)	1,63	O(2)-Al(3)-O(4)	122
O(4)-Al(3)	1,65	Al(3)-O(4)-Al(5)	152
Al(5)-O(4)	1,64	O(4)-Al(5)-O(6)	118
O(6)-Al(5)	1,64	Al(13)-O(14)-Al(7)	152
Al(7)-O(14)	1,65	O(14)-Al(7)-O(8)	117
O(8)-Al(7)	1,64	O(4)-Al(5)-O(9)	122
O(9)-Al(5)	1,68	O(14)-Al(7)-O(10)	121
O(10)-Al(7)	1,67	O(2)-Al(1)-O(11)	119
O(11)-Al(1)	1,68	O(2)-Al(1)-O(12)	122
O(12)-Al(1)	1,64	Al(5)-O(6)-Al(13)	153
Al(13)-O(6)	1,65	O(6)-Al(13)-O(14)	117
O(14)-Al(13)	1,64	O(6)-Al(13)-O(15)	122
O(15)-Al(13)	1,67	Al(1)-O(12)-Al(16)	178
Al(16)-O(12)	1,62	O(12)-Al(16)-O(17)	120
O(17)-Al(16)	1,68	O(12)-Al(16)-O(18)	119
O(18)-Al(16)	1,68	Al(5)-O(9)-H(19)	122
H(19)-O(9)	0,93	Al(7)-O(10)-H(20)	122
H(20)-O(10)	0,93	Al(1)-O(11)-H(21)	123
H(21)-O(11)	0,93	Al(13)-O(15)-H(22)	122
H(22)-O(15)	0,93	Al(16)-O(17)-H(23)	124
H(23)-O(17)	0,93	Al(16)-O(18)-H(24)	124
H(24)-O(18)	0,93		

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

№	Название	$-E_0$	q_{max}^{H+}	pKa
1	3-(цикло-триалюмоксандиол) триалюмоксантетраол-1,1,5,5	410673	+0,19	14
2	1-(циклотетраалюмоксантриол) диалюмоксантриол	411374	+0,19	14

Литература

1. Пашенко А.А., Мясников А.А. и др. Физическая химия силикатов. Под ред. Пашенко А.А. –М.: Высш. шк. 1986, 367 с.
2. M.W.Shmidt, K.K.Baldrosge, J.A. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Enseh, S.Koseki, N.Matsvnaga., K.A. Nguyen, S. J. SU, andanothers. J. Comput. Chem.14, 1347-1363, (1993).
3. В.М. Bode and M.S. Gordon J. Mol. Graphics Mod., 16, 1998, 133-138.
4. V.A. Babkin, R.G. Fedunov, K.S. Minsker and anothers. Oxidation communication, 2002, №1, 25, 21-47.
5. В.А. Бабкин, В.Ю. Дмитриев, Г.Е. Заиков. Квантово-химический расчет молекулы мономера катионной полимеризации гексен-1 методом MNDO. В сборнике научных статей: Квантово-химический расчет уникальных молекулярных систем. Т.1 –Волгоград: изд-во ВолГУ, 2010 г., с 93-95.
6. В.А. Бабкин, В.Ю. Дмитриев, Г.Е. Заиков. Квантово-химический расчет молекулы мономера катионной полимеризации гептен-1 методом MNDO. В сборнике научных статей: Квантово-химический расчет уникальных молекулярных систем. Т.1 –Волгоград: изд-во ВолГУ, 2010 г., с 95-97.
7. В.А. Бабкин, В.Ю. Дмитриев, Г.Е. Заиков. Квантово-химический расчет молекулы мономера катионной полимеризации декен-1 методом MNDO. В сборнике научных статей: Квантово-химический расчет уникальных молекулярных систем. Т.1 –Волгоград: изд-во ВолГУ, 2010 г., с 97-99.
8. В.А. Бабкин, В.Ю. Дмитриев, Г.Е. Заиков. Квантово-химический расчет молекулы мономера катионной полимеризации нонен-1 методом MNDO. В сборнике научных статей: Квантово-химический расчет уникальных молекулярных систем. Т.1 –Волгоград: изд-во ВолГУ, 2010 г., с 99-102.
9. В.А. Бабкин, В.Ю. Дмитриев, Г.Е. Заиков. Квантово-химический расчет молекулы мономера катионной полимеризации октен-1 методом MNDO. В сборнике научных статей: Квантово-химический расчет уникальных молекулярных систем. Т.1 –Волгоград: изд-во ВолГУ, 2010 г., с 103-104.
10. В.А. Бабкин, Д.С. Андреев. Квантово-химический расчет молекулы изобутилена методом MNDO. В сборнике научных статей: Квантово-химический расчет уникальных молекулярных систем. Т.1 –Волгоград: изд-во ВолГУ, 2010 г., с 176-177.
11. В.А. Бабкин, Д.С. Андреев. Квантово-химический расчет молекулы 2-метилбутена-2 методом MNDO. В сборнике научных статей: Квантово-химический расчет уникальных молекулярных систем. Т.1 –Волгоград: изд-во ВолГУ, 2010 г., с 179-180.
12. В.А. Бабкин, Д.С. Андреев. Квантово-химический расчет молекулы 2-метилпентена-1 методом MNDO. В сборнике научных статей: Квантово-химический расчет уникальных молекулярных систем. Т.1 –Волгоград: изд-во ВолГУ, 2010 г., с 181-182.
13. В.А. Бабкин, Д.С. Андреев. Квантово-химический расчет молекулы 2-этилбутена-1 методом MNDO. В сборнике научных статей: Квантово-химический расчет уникальных молекулярных систем. Т.1 –Волгоград: изд-во ВолГУ, 2010 г., с 183-185.
14. В.А.Бабкин, Д.С. Андреев, Е.С. Титова,С.С. Потапов, Ю.А.Сангалов. Квантово-химический расчет изоолефинов и диенов.г.Волгоград,Изд-во ВолГУ,2011г.,71с.
15. V.A. Babkin, D. S. Andreev, E. S. Titova, V.U. Dmitriev, V.T. Fomichev, G. E. Zaikov. Theoretical Estimation of Acidic Force of Linear Olefins of Cationic Polymerization. Nova Publisher.New York 2011.,65p.
16. В.А. Бабкин, В.Ю. Дмитриев, Г.А. Савин, Г.Е. Заиков, А.И. Рахимов. Квантово-химические аспекты механизма ацилирования бидиклофосфитов хлорангидридами карбоновых кислот. г.Волгоград, Изд-во ВолГУ, 2011г.,91с.
17. В.А. Бабкин, Д.С. Андреев, В.Т. Фомичев, В.Ю. Дмитриев. Квантово-химический расчет линейных и разветвленных мономеров катионной полимеризации. г.Волгоград, изд-во ВолГУ,2011г.,65с.
18. В.А. Бабкин, Д.С. Андреев, Е.С. Титова. Ю.А. Сангалов, А.А. Денисов. Квантово-химический расчет алициклических олефинов и их производных. г. Волгоград, изд-во ВолГУ, 2012г.,100с.
19. V.A. Babkin, G.E. Zaikov. Nobel laureats and nanotechnology of the applaed quantum chemistry. USA.New-York. Nova Science Publisher. 2010.pp.351.

© 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. Миронов – студ. того же вуза; Д. С. Захаров - студ. того же вуза; А. С. Белоусов, А. Н. Игнатов, М. Н. Гулюкин – сотрудники Лыткаринского завода оптического стекла, Московская область; 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.