

**В. А. Бабкин, А. В. Игнатов, Ю. А. Прочухан,
К. Ю. Прочухан, М. Н. Гулюкин, А. С. Белоусов,
А. Н. Игнатов, О. В. Стоянов, Г. Е. Заиков**

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЁТ МОЛЕКУЛ НЕКОТОРЫХ ТРИБОРОАЛЮМОКСАНДИОЛОВ МЕТОДОМ MNDO

Ключевые слова: квантово-химический расчет, метод MNDO, кислотная сила, 3-силоксаноциклотриалюмоксандиолтрибороксантаэтраол-1,1,5,5, 3-силоксаноциклотриалюмоксандиолтетрабороксантаптаол-1,1,5,7,7, 3-силоксаноциклотриалюмоксандиолпентабороксантагексаол-1,1,5,7,9,9.

Впервые выполнен квантово-химический расчет некоторых молекул триалюмоксандиолов (3-силоксаноциклотриалюмоксандиолтрибороксантаол-1,1,5,5; 3-силоксаноциклотриалюмоксандиолтетрабороксантаол-1,1,5,7,7 и 3-силоксаноциклотриалюмоксандиолпентабороксангексаол-1,1,5,7,9,9) методом MNDO с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этих соединений. Теоретически оценена их кислотная сила ($pK_a = 10-11$). Установлено, что изученные молекулы трибороалюмоксандиолов относятся к классу слабых кислот ($9 < pK_a < 14$).

Keywords: quantum chemical calculation, method MNDO, acid strength, 3-siloxanocyclotrialumoxandioltriboroxanetraol-1,1,5,5; 3-siloxanocyclotrialumoxandioltetraoroxanpentaol-1,1,5,7,7, 3-siloxanocyclotrialumoxandiolpentaboroxanhexaol-1,1,5,7,9,9.

For the first time it is executed quantum chemical calculation of somesiloxandiolumolecules (3-siloxanolcyclotrialumoxandioltetriboroxantetraol-1,1,5,5; 3-siloxanolcyclotrialumoxandioltetriboroxanpentaol-1,1,5,7,7 and 3-siloxanolcyclotrialumoxandioltetriboroxanhexaol-1,1,5,7,9,9) by method MNDO with optimization of geometry on all parameters. The optimized geometrical and electronic structures of these connections are received. Acid forces of thesesiloroalumoxandiols are theoretically appreciated. It is established, than it to relate to a class of weak H-acids ($pK_a = +10-11$, where pK_a -universal index of acidity).

Цель и методическая часть работы

Целью настоящей работы является квантово-химический расчет молекул (3-силоксанолциклотриалюмоксандиолтрибороксанте раол-1,1,5,5; 3-силоксанолциклотриалюмоксандиолтетрабороксанпентаол-1,1,5,7,7 и 3-силоксанолциклотриалюмоксандиолпентабороксангексаол-1,1,5,7,9,9) методом MNDO в рамках молекулярной модели с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом, встроенным в PC GAMESS [2], в приближении изолированной молекулы в газовой фазе и теоретическая оценка их кислотной силы. Данные соединения могут являться фрагментами классических моделей оптического стекла, таких как «лёгкий крон», «тяжёлый флинт» и др., как в рамках полимерной модели Менделеева, так и в рамках современной тетраэдрических моделей [1]. Для визуального представления моделей молекул использовалась известная программа MacMolPlt [3].

Результаты расчетов

Оптимизированное геометрическое и электронное строение, общая энергия и электронная энергия молекул трибороалюмоксандиолов получены методом MNDO и показаны на рис.1-3 и в табл.1-4. Применяя известную формулу $pK_a = 42.11 - 147.18 q_{\max}^{H^+}[4]$ ($q_{\max}^{H^+} = +0.21-0.22$ - максимальный заряд на атоме водорода, pK_a - универсальный показатель кислотности см. табл.1), которая с успехом используется, например, в работах [5-10], нахо-

дим значение кислотной силы, равное $pK_a = 10-11$.

Таким образом, нами впервые выполнен квантово-химический расчет молекул 3-силоксанолциклотриалюмоксандиолтрибороксантетраол-1,1,5,5; 3-силоксанолциклотриалюмоксандиолтетрабороксанпентаол-1,1,5,7,7 и 3-силоксанолциклотриалюмоксандиолпентабороксангексаол-1,1,5,7,9,9 методом MNDO. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этих соединений. Теоретически оценена их кислотная сила $pK_a = 10-11$.

Установлено, что трибороаломоксандиолы обладают одинаковой кислотной силой, и относятся к классу слабых Н-кислот ($pK_a < 11$).

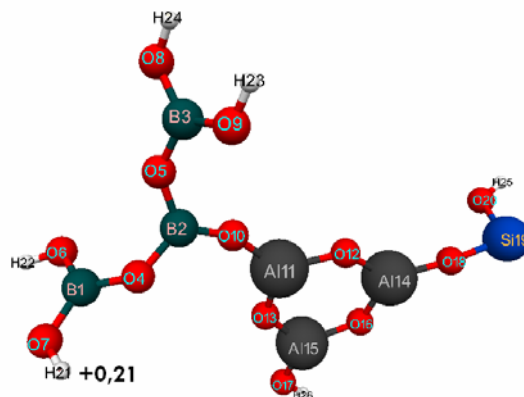


Рис. 1 - Геометрическое и электронное строение молекулы 3-силоксанолциклотриалюмоксандиолтрибороксанта тетраол-1,1,5,5. ($E_0=457325$ kDg/mol, $E_{\text{эл}}=2111101$ kDg/mol)

Таблица 1 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы 3-силоксанолциклотриалюмо-ксандиолтри-бороксантаэрол-1,1,5,5

Длины связей	R, Å	Валентные углы	Град
B(2)-O(5)	1.38	B(3)-O(5)-B(2)	138
B(3)-B(2)	2.55	O(5)-B(2)-B(3)	21
O(4)-B(1)	1.36	B(2)-B(3)-O(5)	21
O(5)-B(3)	1.36	O(4)-B(1)-O(6)	121
O(6)-B(1)	1.37	O(4)-B(1)-O(7)	119
O(7)-B(1)	1.38	B(2)-B(3)-O(8)	133
O(8)-B(3)	1.38	B(2)-B(3)-O(9)	101
O(9)-B(3)	1.38	O(5)-B(2)-O(10)	122
O(10)-B(2)	1.32	B(2)-O(10)-AL(11)	154
AL(11)-O(10)	1.66	O(10)-AL(11)-O(12)	124
O(12)-AL(11)	1.66	O(10)-AL(11)-O(13)	127
O(13)-AL(11)	1.66	AL(11)-O(12)-AL(14)	131
AL(14)-O(12)	1.67	AL(11)-O(13)-AL(15)	131
AL(15)-O(13)	1.67	O(13)-AL(15)-O(16)	110
O(16)-AL(15)	1.67	O(13)-AL(15)-O(17)	125
O(17)-AL(15)	1.67	O(12)-AL(14)-O(18)	126
O(18)-AL(14)	1.63	AL(14)-O(18)-SI(19)	172
SI(19)-O(18)	1.60	O(18)-SI(19)-O(20)	99
O(20)-SI(19)	1.64	B(1)-O(7)-H(21)	117
H(21)-O(7)	0.94	B(1)-O(6)-H(22)	116
H(22)-O(6)	0.94	B(3)-O(8)-H(23)	117
H(23)-O(8)	0.94	B(3)-O(9)-H(24)	116
H(24)-O(9)	0.94	SI(19)-O(20)-H(25)	123
H(25)-O(20)	0.93	AL(15)-O(17)-H(26)	122
H(26)-O(17)	0.93		

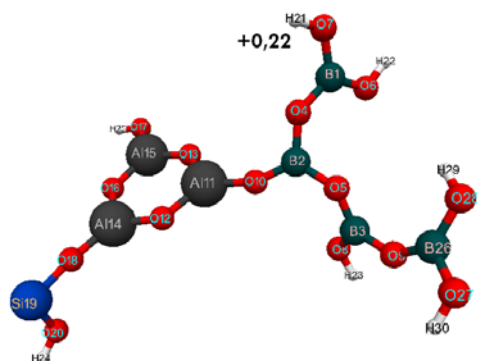


Рис. 2 - Геометрическое и электронное строение молекулы 3-силоксанолциклотриалюмоксандиолтетраборокс анпентаол-1,1,5,7,7.
($E_0 = -528008$ kDg/mol, $E_{эл} = -2627625$ kDg/mol)

Таблица 2 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы 3-силоксанолциклотриалюмоксандиолтетраборокс анпентаол-1,1,5,7,7

Длины связей	R, Å	Валентные углы	Град
B(2)-O(5)	1.38	B(3)-O(5)-B(2)	137
B(3)-B(2)	2.55	O(5)-B(2)-B(3)	21
O(4)-B(1)	1.36	B(2)-B(3)-O(5)	21
O(5)-B(3)	1.36	O(4)-B(1)-O(6)	121
O(6)-B(1)	1.37	O(4)-B(1)-O(7)	119
O(7)-B(1)	1.37	B(2)-B(3)-O(8)	101
O(8)-B(3)	1.37	B(2)-B(3)-O(9)	140
O(9)-B(3)	1.37	O(5)-B(2)-O(10)	123
O(10)-B(2)	1.32	B(2)-O(10)-AL(11)	156
AL(11)-O(10)	1.66	O(10)-AL(11)-O(12)	124
O(12)-AL(11)	1.66	O(10)-AL(11)-O(13)	126
O(13)-AL(11)	1.66	AL(15)-O(16)-AL(14)	131
AL(14)-O(16)	1.67	AL(11)-O(13)-AL(15)	130
AL(15)-O(13)	1.67	O(13)-AL(15)-O(16)	110

O(16)-AL(15)	1.67	O(13)-AL(15)-O(17)	125
O(17)-AL(15)	1.67	O(16)-AL(14)-O(18)	125
O(18)-AL(14)	1.63	AL(14)-O(18)-SI(19)	172
SI(19)-O(18)	1.60	O(18)-SI(19)-O(20)	99
O(20)-SI(19)	1.64	B(1)-O(7)-H(21)	117
H(21)-O(7)	0.94	B(1)-O(6)-H(22)	116
H(22)-O(6)	0.94	B(3)-O(8)-H(23)	116
H(23)-O(8)	0.94	SI(19)-O(20)-H(24)	123
H(24)-O(20)	0.93	AL(15)-O(17)-H(25)	122
H(25)-O(17)	0.93	B(3)-O(9)-B(26)	139
B(26)-O(9)	1.38	O(9)-B(26)-O(27)	118
O(27)-B(26)	1.37	O(9)-B(26)-O(28)	126
O(28)-B(26)	1.36	B(26)-O(28)-H(29)	117
H(29)-O(28)	0.94	B(26)-O(27)-H(30)	116
H(30)-O(27)	0.94		

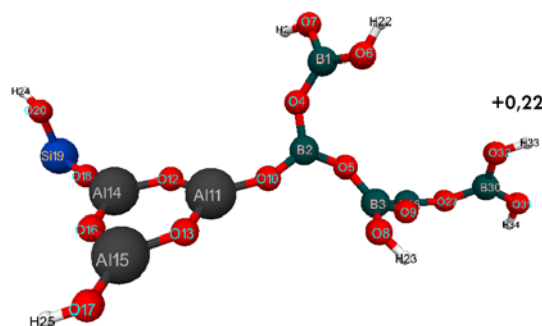


Рис. 3 - Геометрическое и электронное строение молекулы 3-силоксанолциклотри-алюмоксандиолпентабороксангексаол-1,1,5,7,9,9.
($E_0 = -598673$ kDg/mol, $E_{эл} = -3159597$ kDg/mol)

Таблица 3 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы 3-силоксанолциклотриалюмоксандиолтри-бороксангексаол- 1, 1, 5, 7, 9, 9

Длины связей	R, Å	Валентные углы	Град
B(2)-O(5)	1.38	B(3)-O(5)-B(2)	138
B(3)-B(2)	2.55	O(5)-B(2)-B(3)	21
O(4)-B(1)	1.36	B(2)-B(3)-O(5)	21
O(5)-B(3)	1.36	O(4)-B(1)-O(6)	121
O(6)-B(1)	1.37	O(4)-B(1)-O(7)	119
O(7)-B(1)	1.37	B(2)-B(3)-O(8)	101
O(8)-B(3)	1.37	B(2)-B(3)-O(9)	140
O(9)-B(3)	1.38	O(5)-B(2)-O(10)	123
O(10)-B(2)	1.32	B(2)-O(10)-AL(11)	157
AL(11)-O(10)	1.66	O(10)-AL(11)-O(12)	125
O(12)-AL(11)	1.66	O(10)-AL(11)-O(13)	125
O(13)-AL(11)	1.66	AL(11)-O(12)-AL(14)	131
AL(14)-O(12)	1.67	AL(11)-O(13)-AL(15)	130
AL(15)-O(13)	1.67	O(13)-AL(15)-O(16)	110
O(16)-AL(15)	1.67	O(13)-AL(15)-O(17)	125
O(17)-AL(15)	1.67	O(12)-AL(14)-O(18)	126
O(18)-AL(14)	1.63	AL(14)-O(18)-SI(19)	171
SI(19)-O(18)	1.60	O(18)-SI(19)-O(20)	99
O(20)-SI(19)	1.64	B(1)-O(7)-H(21)	117
H(21)-O(7)	0.94	B(1)-O(6)-H(22)	116
H(22)-O(6)	0.94	B(3)-O(8)-H(23)	117
H(23)-O(8)	0.94	SI(19)-O(20)-H(24)	123
H(24)-O(20)	0.93	AL(15)-O(17)-H(25)	122
H(25)-O(17)	0.93	B(3)-O(9)-B(26)	138
B(26)-O(9)	1.36	O(9)-B(26)-O(27)	120
O(27)-B(26)	1.38	O(9)-B(26)-O(28)	121
O(28)-B(26)	1.37	B(26)-O(28)-H(29)	117
H(29)-O(28)	0.94	B(26)-O(27)-B(30)	137
B(30)-O(27)	1.37	O(27)-B(30)-O(31)	119
O(31)-B(30)	1.37	O(27)-B(30)-O(32)	121
O(32)-B(30)	1.37	B(30)-O(32)-H(33)	116
H(33)-O(32)	0.95	B(30)-O(31)-H(34)	117
H(34)-O(31)	0.94		

Таблица 4 - Общая энергия (E_0), электронная энергия ($E_{эл}$), максимальный заряд на атоме водорода (q_{max}^{H+}) и универсальный показатель кислотности (pK_a) молекул трибороалюмоксандиолов

Трибороалюмоксандиол	$-E_0$ (kDg/mol)	$-E_{эл}$ (kDg/mol)	q_{max}^{H+}	pK_a
3-силоксанол-циклотриалюмоксандиол-трибороксантетраол-1,1,5,5	457325	2111101	0.21	11
3-силоксанол-циклотриалюмоксандиол-трибороксанпентаол-1,1,5,7,7	528008	2627625	0.22	10
3-силоксанол-циклотриалюмоксандиол-пентабороксангексаол-1,1,5,7,9,9	598673	3159597	0.22	10

Литература

1. А.А. Пашенко, А.А. Мясников. и др. Физическая химия силикатов. под ред. Пашенко А. А. -М.: Высш.шк. 1986 г. с.368.
2. Химическая энциклопедия, 1995, Т.4, с. 423.
3. M.W.Schmidt, K.K.Baldrosge, J.A. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Enseh, S.Koseki, N.Matsvnaga., K.A. Nguyen, S. J. SU, and anothers. J. Comput. Chem.14, 1347-1363, (1993).
4. B.M. Bode and M.S. Gordon J. Mol. GraphicsMod., 16, 1998, 133-138
5. V.A. Babkin, R.G. Fedunov, K.S. Minsker and anothers. Oxidation communication, 2002, №1, 25, 21-47
6. V.A. Babkin and others/ Oxidation communication, 21, №4, 1998, pp 454-460.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. Бабкин В.А., Игнатов А.В., Игнатов А.Н., Гулюкин М.Н., Дмитриев В.Ю., Стоянов О.В., Заиков Г.Е. Квантовохимический расчет некоторых молекул триборотолов. Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16. № 2. С. 15-16.

© **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. гр. С-31д того же вуза; **Ю. А. Прочухан** - д.х.н. проф. декан Башкирского госуд. ун-та, dissovet2@rambler.ru; **К. Ю. Прочухан** – канд. хим. наук, доц. каф. ВМС и ОХТ Башкирского госуд. ун-та; **М. Н. Гулюкин** – сотр. Лыткаринский завод оптического стекла, Московская область, referent@lzos.ru; **А. С. Белоусов** – сотр. Лыткаринский завод оптического стекла, Московская область; **А. Н. Игнатов** – сотр. Лыткаринский завод оптического стекла, Московская область; **О. В. Стоянов** - д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии пластических масс КНИТУ, stoyanov@mail.ru; **Г. Е. Заиков** - д-р хим. наук, проф. Института биохимической физики РАН.