

В. А. Бабкин, Д. С. Андреев, В. В. Трифионов,
А. В. Игнатов, Н. Г. Лебедев, О. В. Стоянов,
Г. Е. Заиков

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛ НАФТАЛИНА И АНТРАЦЕНА МЕТОДОМ AB INITIO В РАМКАХ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МОДЕЛИ ГРАФЕНОВ

Ключевые слова: квантово-химический расчет, метод AB INITIO, нафталин, антрацен, кислотная сила.

Впервые выполнен квантово-химический расчет молекул нафталина и антрацена методом ABINITIO в базе 6-311G** с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этих соединений. Теоретически оценена их кислотная сила ($pK_a = 37$ и 36). Установлено, что молекулы нафталина и антрацена относятся к классу очень слабых кислот ($pK_a > 14$).

Keywords: quantum chemical calculation, method AB INITIO, naphthalene, anthracene, acid strength.

First quantum-chemical calculation of the molecules of naphthalene and anthracene by AB INITIO method in 6-311G** basis with geometry optimization of all parameters by standard gradient method has been performed. The optimized geometric and electronic structure of these compounds has been obtained. Their acid strengthes ($pK_a = 37$ and 36 respectively) have been theoretically evaluated. We have established that the researched molecules relate to a class of very weak acids ($pK_a > 14$).

Введение

Графен — двумерная аллотропная модификация углерода, образованная слоем атомов углерода толщиной в один атом, находящихся в sp^2 -гибридизации и соединённых посредством σ - и π -связей в гексагональную двумерную кристаллическую решётку. Его можно представить как одну плоскость графита, отделённую от объёмного кристалла. По оценкам, графен обладает большой механической жёсткостью и рекордно большой теплопроводностью (~ 1 ТПа и $\sim 5 \cdot 10^3$ Вт·м $^{-1}$ ·К $^{-1}$ соответственно) [1]. Высокая подвижность носителей заряда (максимальная подвижность электронов среди всех известных материалов) делает его перспективным материалом для использования в самых различных приложениях, в частности, как будущую основу наноэлектроники [2] и возможную замену кремния в интегральных микросхемах [3]. Несмотря на открытие графенов еще в 2004 Геймом и Новоселовым [4] до сих пор квантовохимические расчеты методом AB INITIO даже линейных графенов в 1,2,3,4,5,6 и т.д. гексогонов в рамках молекулярных моделей не выполнялись, что несомненно представляет интерес с точки зрения получения новых закономерностей на электронном наноразмере в изучаемых объектах.

В связи с этим, целью настоящей работы является квантово-химический расчет молекул нафталина и антрацена [5] методом AB INITIO в базе 6-311G** с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом, встроенным в PC GAMESS [6], в приближении изолированной молекулы в газовой фазе и теоретическая оценка их кислотной силы, как первого шага в изучении вышеотмечавшихся закономерностей. Для визуального представления модели молекул использовалась известная программа MacMolPlt [7].

Результаты расчетов

Оптимизированное геометрическое и электронное строение, общая энергия и электронная энергия молекул нафталина и антрацена получены методом AB INITIO в базе 6-311G** и показаны на рис.1, 2 и в табл.1-3. Применяя известную формулу $pK_a = 49.04 - 134.61 q_{\max}^{H^+}$ [8], с успехом используемую, например, в работах [9-10], ($q_{\max}^{H^+} = +0.09$ и $+0.1$ - максимальные заряды на атоме водорода, pK_a - универсальный показатель кислотности см. табл.1) находим значения кислотной силы равные $pK_a = 37$ и 36 соответственно.

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

Длины связей	R, Å	Валентные углы	Град
C(2)-C(1)	1.41	C(5)-C(6)-C(1)	121
C(3)-C(2)	1.42	C(1)-C(2)-C(3)	119
C(4)-C(3)	1.36	C(12)-C(2)-C(3)	122
C(5)-C(4)	1.42	C(2)-C(3)-C(4)	121
C(6)-C(5)	1.36	C(3)-C(4)-C(5)	120
C(6)-C(1)	1.42	C(4)-C(5)-C(6)	120
H(7)-C(3)	1.08	C(2)-C(1)-C(6)	119
H(8)-C(4)	1.08	C(2)-C(3)-H(7)	119
H(9)-C(5)	1.08	C(3)-C(4)-H(8)	120
H(10)-C(6)	1.08	C(4)-C(5)-H(9)	120
C(11)-C(1)	1.42	C(5)-C(6)-H(10)	120
C(12)-C(2)	1.42	C(1)-C(6)-H(10)	119
C(13)-C(12)	1.36	C(2)-C(1)-C(11)	119
C(13)-C(14)	1.42	C(1)-C(2)-C(12)	119
C(14)-C(11)	1.36	C(14)-C(13)-C(12)	120
H(15)-C(12)	1.08	C(2)-C(12)-C(13)	121
H(16)-C(13)	1.08	C(11)-C(14)-C(13)	120
H(17)-C(14)	1.08	C(1)-C(11)-C(14)	121
H(18)-C(11)	1.08	C(2)-C(12)-H(15)	119
		C(12)-C(13)-H(16)	120
		C(14)-C(13)-H(16)	120
		C(11)-C(14)-H(17)	120
		C(1)-C(11)-H(18)	119

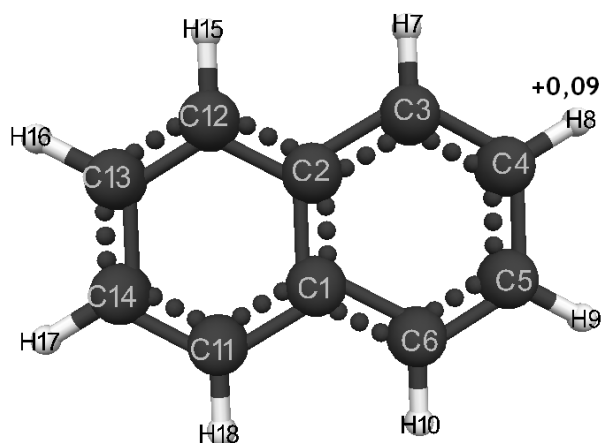


Рис. 1 - Геометрическое и электронное строение молекулы нафталина.
($E_0 = -1006514$ кДж/моль, $E_{эл} = -2215545$ кДж/моль)

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

Длины связей	R, Å	Валентные углы	Град
C(2)-C(1)	1.42	C(5)-C(6)-C(1)	121
C(3)-C(2)	1.44	C(1)-C(2)-C(3)	119
C(4)-C(3)	1.35	C(12)-C(2)-C(3)	122
C(5)-C(4)	1.43	C(2)-C(3)-C(4)	121
C(6)-C(5)	1.35	C(3)-C(4)-C(5)	120
C(6)-C(1)	1.44	C(4)-C(5)-C(6)	120
H(7)-C(3)	1.08	C(2)-C(1)-C(6)	119
H(8)-C(4)	1.08	C(2)-C(3)-H(7)	119
H(9)-C(5)	1.08	C(3)-C(4)-H(8)	120
H(10)-C(6)	1.08	C(4)-C(5)-H(9)	119
C(11)-C(1)	1.39	C(5)-C(6)-H(10)	121
C(12)-C(2)	1.39	C(1)-C(6)-H(10)	119
C(13)-C(12)	1.39	C(2)-C(1)-C(11)	119
C(13)-C(14)	1.42	C(1)-C(2)-C(12)	119
C(13)-C(20)	1.44	C(14)-C(13)-C(12)	119
C(14)-C(11)	1.39	C(20)-C(13)-C(12)	122
H(15)-C(12)	1.08	C(2)-C(12)-C(13)	121
H(16)-C(11)	1.08	C(11)-C(14)-C(13)	119
C(17)-C(14)	1.44	C(19)-C(20)-C(13)	121
C(18)-C(17)	1.35	C(17)-C(14)-C(13)	119
C(19)-C(18)	1.43	C(1)-C(11)-C(14)	121
C(20)-C(19)	1.35	C(20)-C(13)-C(14)	119
H(21)-C(17)	1.08	C(2)-C(12)-H(15)	119
H(22)-C(18)	1.08	C(1)-C(11)-H(16)	119
H(23)-C(19)	1.08	C(11)-C(14)-C(17)	122
H(24)-C(20)	1.08	C(14)-C(17)-C(18)	121
		C(17)-C(18)-C(19)	120
		C(18)-C(19)-C(20)	120
		C(14)-C(17)-H(21)	119
		C(17)-C(18)-H(22)	120
		C(18)-C(19)-H(23)	119
		C(19)-C(20)-H(24)	121

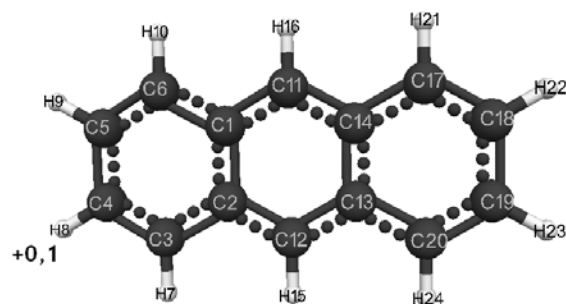


Рис. 2 - Геометрическое и электронное строение молекулы антрацена.
($E_0 = -1407281$ кДж/моль, $E_{эл} = -3430187$ кДж/моль)

Таблица 3 - Общая энергия (E_0), электронная энергия ($E_{эл}$), максимальный заряд на атоме водорода ($q_{\max}^{H^+}$) и универсальный показатель кислотности (pKa) молекул

Мономер	$-E_0$ (кДж/моль)	$-E_{эл}$ (кДж/моль)	$q_{\max}^{H^+}$	pKa
Нафталин	1006514	2215545	+0,09	37
Антрацен	1407281	3430187	+0,1	36

Таким образом, нами впервые выполнен квантово-химический расчет молекул нафталина и антрацена методом AB INITIO в базисе 6-311G**. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этих соединений. Теоретически оценена их кислотная сила, $pK_a = 37$ и 36. Установлено, что нафталин и антрацен относятся к классу очень слабых Н-кислот ($pK_a > 14$). Кроме того, необходимо отметить, что полученные результаты весьма близки расчетам, выполненным методом MNDO [5].

Литература

- Balandin A. A. cond-mat/0802.1367
- Chen Zh. et. al. Graphene Nano-Ribbon Electronics Physica E 40, 228 (2007)
- <http://ru.wikipedia.org/wiki/Графен>
- K.S. Novoselov, et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, Science 306, 666 (2004); DOI:10.1126/science.1102896
- Бабкин В.А., Трифонов В.В., Лебедев Н.Г., Дмитриев В.Ю., Андреев Д.С., Стоянов О.В., Заиков Г.Е. Квантово-химический расчет нафталина и антрацена методом MNDO в приближении линейной молекулярной модели графена. г. Казань. Вестник Казанского технологического университета. 2013г., Т16, №7, с.7-9.
- M.W.Shmidt, K.K.Baldrosge, J.A. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Ensh, S.Koseki, N.Matsvnaga., K.A. Nguyen, S. J. SU, andanothers. J. Comput. Chem.14, 1347-1363, (1993).
- Bode, B. M. and Gordon, M. S. J. Mol. Graphics Mod., 16, 1998, 133-138.
- Babkin V.A., Fedunov R.G., Minsker K.S. and anothers. Oxidation communication, 2002, №1, 25, 21-47.
- Бабкин В.А., Андреев Д.С., Потапов С.С., Игнатов А.В., Стоянов О.В., Заиков Г.Е. Влияние

местоположения гидроксильной группы в бензольном кольце на кислотную силу некоторых молекул производных оксистирилов. г.Казань. Вестник Казанского технологического университета. 2013г., Т16, №19, с.43-46.

10. Бабкин В.А., Андреев Д.С., Игнатов А.В., Денисов А.А., Бахолдин И.И., Ярошевская Х.М., Заиков Г.Е.

Влияние метокси-группы в бензольном кольце на кислотную силу некоторых производных метокси-стирилов. г.Казань. Вестник Казанского технологического университета. 2013г., Т16, №22, с.17-20.

© **В. А. Бабкин** - д-р хим. наук, проф., нач. научн. отдела Себряковского филиала Волгоградского госуд. архитектурно-строительного ун-та, Babkin_v.a@mail.ru; **Д. С. Андреев** - асп. Волгоградского госуд. архитектурно-строительного ун-та, power_words@mail.ru; **В. В. Трифонов** – студ. Себряковского филиала Волгоградского госуд. архитектурно-строительного ун-та; **А. В. Игнатов** – студ. Себряковского филиала Волгоградского госуд. архитектурно-строительного ун-та; **Н. Г. Лебедев** - д-р физ.-мат. наук, проф. каф. теоретической физики и волновых процессов ФизТех при ВолГУ, lebedev.ng@mail.ru; **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., Институт биохимической физики РАН, Москва, chembio@sky.chph.ras.ru.

© **V. A. Babkin** – Doctor of Chemical Sciences, prof., Head of Science department of Volgograd State Architecture Building University, Sebyakov's Branch, Babkin_v.a@mail.ru; **D. S. Andreev** – graduate student of Volgograd State Architecture Building University, power_words@mail.ru; **V. V. Trifonov** - student of Volgograd State Architecture Building University; **A. V. Ignatov** - student of Volgograd State Architecture Building University; **O. V. Stouanov** – Doctor of Engineering Sciences, professor of department technology of plastic masses of KNRTU, stoyanov@mail.ru; **G. E Zaikov** – Doctor of Chemical Sciences, prof. Institute of biochemical physics RAS, Moskau, chembio@sky.chph.ras.ru.