

Введение Для оценки кислотной силы Н-кислот используют как теоретические методы, так и экспериментальные. В некоторых случаях, когда трудно измерить кислотную силу экспериментальными методами (оценка кислотной силы короткоживущих переходных комплексов или соединений, токсичность соединений, трудности синтеза соединений, отсутствие соответствующих индикаторов, и т.д.), используют теоретические методы. И, в частности, через квантово-химический расчёт Н-соединений различными методами параметров (общая энергия системы - E_0 , порядки связей - P , максимальный заряд на атоме водорода - q_{H+} и др.), которые коррелируют с универсальным показателем кислотности pK_a . В настоящее время для теоретической оценки кислотной силы через квантово-химический расчёт Н-соединений известны три зависимости: 1. $pK_a = 42,11 - 147,18 q_{H+} + \max$ (для метода MNDO) [2] 2. $pK_a = 49,04 - 134,61 q_{H+} + \max$ (для метода ABINITIO в базисе 6-311G**) [3] 3. $pK_a = 47.74 - 154.949 q_{H+} + \max$ (для метода AM1) [4] К сожалению, эти формулы хорошо работают в частных случаях, например, только для простых Н-кислот или для определённых классов соединений, и не носят универсальный характер. В связи с этим, в случае больших расхождений экспериментальных и теоретических данных, рассчитанных по вышеприведённым формулам, необходимо использовать другие полуэмпирические методы или подобрать соответствующий базис для метода ABINITIO. Для инденов теоретически рассчитанные значения $pK_a = 32$ (метод MNDO) и $pK_a = 32-33$ (метод ABINITIO) [5], а экспериментальные значения pK_a инденов 18-23 [1]. В связи с этим, целью настоящей работы является подбор квантово-химического метода расчёта для адекватной оценки экспериментальных значений pK_a .

Методическая часть Для оценки кислотной силы pK_a инденов были выбраны методы AM1 и PM3 с оптимизацией геометрии по всем параметрам градиентным методом, встроенным в PCGAMESS [6]. Расчёты выполнялись в приближении изолированной молекулы в газовой фазе. Для визуального представления молекулы использовалась программа MacMolPlt [7]. Для оценки кислотной силы инденов методом регрессионного анализа по программе, приведённой в [4], была получена формула корреляционной зависимости pK_a и q_{H+} (рассчитанная методом PM3) для следующих соединений: H_2 , C_2H_5OH , CH_3OH , CH_4 , FH , H_2O и NH_3 ($pK_a = 45; 18; 16; 46; 3; 15,7; 35$ и $q_{H+} = 0; 0,182; 0,181; 0,028; 0,166; 0,179; 0,002$ соответственно): (1) $pK_a = 42,936 - 165,11 q_{H+}$ ($R = 0.9$, R - коэффициент корреляции) А при оценке кислотной силы инденов через квантово-химический расчёт q_{H+} использовалась формула: (2) $pK_a = 47.74 - 154.949 q_{H+} + \max$ (для метода AM1) [4] Результаты расчетов

Оптимизированное геометрическое электронное строение, общая энергия и электронная энергия молекулы индена, полученные методом AM1, показаны на рис. 1 и в табл.1, а методом PM3 - на рис. 2 и в табл.2. Применяя формулы (1) и (2) оценки кислотной силы получаем для метода AM1 $pK_a = 26$, а для PM3 - $pK_a = 23$. Сравнивая эти значения с данными работы [1], в которой данные pK_a

инденов находятся в диапазоне 18-23, приходим к выводу, что для оценки кислотной силы инденов необходимо использовать метод PM3. В случае, когда не удаётся подобрать ни полуэмпирический метод, ни соответствующий базис ABINITIO, поступают следующим образом: 1. Выбирают 33-35 моделей различных инденов. 2. Выполняют квантово-химический расчёт этих моделей, например, методом MNDO и из расчёта определяют значение максимальные значения зарядов на атоме водорода qH^+ . 3. Экспериментально определяют 33-35 значений pK_a (или pH) для выбранных моделей инденов. 4. Методом регрессионного анализа находим функциональную или корреляционную зависимость pK_a от qH^+ . Полученную формулу необходимо использовать только для класса инденов.

Рис. 1 - Геометрическое и электронное строение молекулы индена (Метод AM1). ($E_0 = -121671$ кДж/моль, $E_{эл} = -573287$ кДж/моль) Таблица 1 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы индена (Метод AM1)

Длины связей R, Å	Валентные углы Град	Заряды
C(2)-C(1)	C(3)-C(2)	C(3)-C(6)
C(4)-C(1)	C(5)-C(4)	C(6)-C(5)
C(7)-C(3)	C(8)-C(6)	C(8)-C(9)
C(9)-C(7)	H(10)-C(1)	H(11)-C(2)
H(12)-C(4)	H(13)-C(5)	H(14)-C(7)
H(15)-C(8)	H(16)-C(9)	H(17)-C(8)
1.40	1.38	1.43
1.39	1.40	1.38
1.47	1.50	1.51
1.36	1.10	1.10
1.10	1.10	1.10
1.09	1.12	1.09
1.12	C(6)-C(3)-C(2)	C(1)-C(2)-C(3)
C(5)-C(6)-C(3)	C(8)-C(6)-C(3)	C(2)-C(1)-C(4)
C(1)-C(4)-C(5)	C(4)-C(5)-C(6)	C(9)-C(8)-C(6)
C(2)-C(3)-C(7)	C(6)-C(3)-C(7)	C(5)-C(6)-C(8)
C(7)-C(9)-C(8)	C(3)-C(7)-C(9)	C(2)-C(1)-H(10)
C(1)-C(2)-H(11)	C(1)-C(4)-H(12)	C(4)-C(5)-H(13)
C(3)-C(7)-H(14)	C(6)-C(8)-H(15)	C(9)-C(8)-H(15)
C(7)-C(9)-H(16)	C(6)-C(8)-H(17)	C(9)-C(8)-H(17)
121	118	121
109	121	121
119	103	131
108	131	111
109	119	121
120	120	123
111	111	128
111	111	111

Рис. 2 - Геометрическое и электронное строение молекулы индена (Метод PM3). ($E_0 = -114665$ кДж/моль, $E_{эл} = -560529$ кДж/моль) Таблица 2 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы индена (Метод PM3)

Длины связей R, Å	Валентные углы Град	Заряды
C(2)-C(1)	C(3)-C(2)	C(3)-C(6)
C(4)-C(1)	C(5)-C(4)	C(6)-C(5)
C(7)-C(3)	C(8)-C(6)	C(8)-C(9)
C(9)-C(7)	H(10)-C(1)	H(11)-C(2)
H(12)-C(4)	H(13)-C(5)	H(14)-C(7)
H(15)-C(8)	H(16)-C(9)	H(17)-C(8)
1.40	1.39	1.41
1.39	1.40	1.38
1.46	1.50	1.51
1.35	1.09	1.09
1.09	1.09	1.09
1.11	1.09	1.11
1.11	C(6)-C(3)-C(2)	C(1)-C(2)-C(3)
C(5)-C(6)-C(3)	C(8)-C(6)-C(3)	C(2)-C(1)-C(4)
C(1)-C(4)-C(5)	C(4)-C(5)-C(6)	C(9)-C(8)-C(6)
C(2)-C(3)-C(7)	C(6)-C(3)-C(7)	C(5)-C(6)-C(8)
C(7)-C(9)-C(8)	C(3)-C(7)-C(9)	C(2)-C(1)-H(10)
C(1)-C(2)-H(11)	C(1)-C(4)-H(12)	C(4)-C(5)-H(13)
C(3)-C(7)-H(14)	C(6)-C(8)-H(15)	C(9)-C(8)-H(15)
C(7)-C(9)-H(16)	C(6)-C(8)-H(17)	C(9)-C(8)-H(17)
121	118	121
109	121	121
118	103	131
108	130	111
109	119	121
120	121	123
112	112	127
112	112	112

Закключение Таким образом, нами впервые выполнен квантово-химический расчёт молекулы индена методами AM1 и PM3. Получено оптимизированное и геометрическое строение этого соединения. Теоретически оценена кислотная сила индена по формуле (1), которая получена методом регрессионного анализа. Для метода AM1 $pK_a = 26$, а для PM3 – $pK_a = 23$. В соответствии с экспериментальными данными находится значение pK_a , рассчитанное методом PM3. В связи с этим, рекомендуется

теоретическую оценку кислотной силы инденов выполнять методом РМЗ. Для случая, когда не удаётся подобрать квантово-химический метод расчёта q_{H+} , предложен алгоритм получения формулы оценки кислотной силы pK_a для конкретного класса соединений.