

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 наноуровне ни одни из существующих квантовохимических 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-(циклотетраалюмоксан-триол) 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 пределах 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 109-126о и для второй модели 117-122 о) и угол Al-O-Al (находящиеся в диапазоне для первой модели 131-173о и для второй 152-178 о) угол Al-O-H в диапазоне 122-124о. 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  $pK_a=42,11-147,18$  [4], с успехом используемая, например, в работах [5-19] ( $\sigma = +0,19$  максимальный заряд на атоме водорода,  $pK_a$  универсальный показатель кислотности (см. табл.3) находим значение кислотной силы равно  $pK_a = 14$ . 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-(циклотри-алюмоксандиол) триалюмоксантетраол-1,1,5,5 и 1-(циклотетра-алюмоксантриол)

диалюмоксантриолотносятся к классу слабых Н-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	Заряды
O(2)-Al(1)	O(3)-Al(1)	Al(4)-O(2)
Al(5)-O(3)	O(6)-Al(5)	O(7)-Al(5)
O(8)-Al(4)	O(9)-Al(1)	Al(10)-O(9)
O(11)-Al(10)	O(12)-Al(10)	Al(13)-O(11)
Al(14)-O(12)	O(15)-Al(13)	O(16)-Al(14)
H(17)-O(16)	O(18)-Al(14)	O(19)-Al(13)
H(20)-O(15)	H(21)-O(19)	H(22)-O(18)
H(23)-O(7)	H(24)-O(8)	1,67
1,68	1,66	1,67
1,67	1,67	1,67
1,67	1,62	1,64
1,64	1,64	1,64
1,62	1,62	1,62
1,67	1,67	0,93
1,68	1,68	0,93
0,93	0,93	0,93
0,93	0,93	0,93
O(2)-Al(1)-O(3)	Al(1)-O(2)-Al(4)	Al(1)-O(3)-Al(5)
O(3)-Al(5)-O(6)	O(3)-Al(5)-O(7)	O(2)-Al(4)-O(8)
O(2)-Al(1)-O(9)	Al(1)-O(9)-Al(10)	O(9)-Al(10)-O(11)
O(9)-Al(10)-O(12)	Al(10)-O(11)-Al(13)	Al(10)-O(12)-Al(14)
O(11)-Al(13)-O(15)	O(12)-Al(14)-O(16)	Al(14)-O(16)-H(17)
O(12)-Al(14)-O(18)	O(11)-Al(13)-O(19)	Al(13)-O(15)-H(20)
Al(13)-O(19)-H(21)	Al(14)-O(18)-H(22)	Al(5)-O(7)-H(23)
Al(4)-O(8)-H(24)	109	131
131	110	125
125	126	178
120	173	173
121	121	123
122	122	122
123	123	122
122	122	122

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

Таблица 3 Общая энергия ( $E_0$ , кДж/моль), максимальный заряд на атоме водорода ( $\delta$ ), универсальный показатель кислотности ( $pK_a$ ) производных алюмоксандиолов № Название - $E_0$   $pK_a$  1 3-(цикло-триалюмоксандиол) триалюмоксантетраол-1,1,5,5 410673 +0,19 14 2 1-(цикло-тетраалюмоксантриол) диалюмоксантриол 411374 +0,19 14