

В. А. Бабкин, А. В. Игнатов, А. Н. Игнатов, М. Н. Гулюкин,
В. Ю. Дмитриев, О. В. Стоянов, Г. Е. Заиков

КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ НЕКОТОРЫХ МОЛЕКУЛ ТРИБОРАТОЛОВ

Ключевые слова: квантово-химический расчет, метод MNDO, 1,3-ди(алюмоксандиол)триборатол-5, 1-(алюмоксандиол),3-силоксандиолтриборатол-5, кислотная сила.

Впервые выполнен квантово-химический расчет молекул 1,3-ди(алюмоксандиол)триборатол-5 и 1-(алюмоксандиол),3-силоксандиолтриборатол-5 методом MNDO с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этих соединений. Теоретически оценена их кислотная сила. Установлено, что молекулы 1,3-ди(алюмоксандиол)триборатол-5 и 1-(алюмоксандиол),3-силоксандиол триборатол-5 относятся к классу слабых кислот ($9 < pK_a \leq 11$).

Keywords: quantum chemical calculation, method MNDO, 1,3-di(alumoxandiol)triboranol-5, 1-(alumoxandiol),3-siloxanol triboranol-5, acid strength.

For the first time it is executed quantum chemical calculation of the molecules of 1,3-di(alumoxandiol)triboranol-5 and 1-(alumoxandiol),3-siloxanol triboranol-5 method MNDO with optimization of geometry on all parameters. The optimized geometrical and electronic structures of these connections are received. Acid forces of 1,3-di(alumoxandiol)triboranol-5 and 1-(alumoxandiol),3-siloxanol triboranol-5 are theoretically appreciated. It is established, than it to relate to a class of weak H-acids.

Введение

Молекулы триборатолов могут являться фрагментами моделей таких оптических стекол, как например, «Легкий крон» [1]. До настоящего времени квантовохимические расчеты триборатолов в рамках полимерных моделей оптических стекол практически не выполнялись. В связи с этим, целью настоящей работы является квантово-химический расчет молекул 1,3-ди(алюмоксандиол)триборатол-5 и 1-(алюмоксандиол),3-силоксандиол триборатол-5 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 моделей молекул использовалась известная программа MacMolPlt[3].

Результаты расчетов

Оптимизированное геометрическое и электронное строение, общая энергия и электронная энергия молекул 1,3-ди(алюмоксандиол)триборатол-5 и 1-(алюмоксандиол),3-силоксандиол триборатол-5 получены методом MNDO и показаны на рис.1-2 и в табл.1-2. Применяя известную формулу $pK_a = 42,11 - 147,18 q_{max}^{H+}$ [4] ($q_{max}^{H+} = +0,21$ - максимальный заряд на атоме водорода, pK_a - универсальный показатель кислотности), которая с успехом используется, например, в работах [5-15], находим значение кислотной силы равное $pK_a = 11$.

Таким образом, нами впервые выполнен квантово-химический расчет молекул 1,3-ди(алюмоксандиол)триборатол-5 и 1-(алюмоксандиол), 3-силоксандиол триборатол-5 методом MNDO. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение

этих соединений. Теоретически оценена их кислотная сила $pK_a = 11$.

Установлено, что 1,3-ди(алюмоксандиол)триборатол-5 и 1-(алюмоксандиол),3-силоксандиол триборатол-5 обладают одинаковой кислотной силой, и относятся к классу слабых Н-кислот ($9 < pK_a \leq 11$).

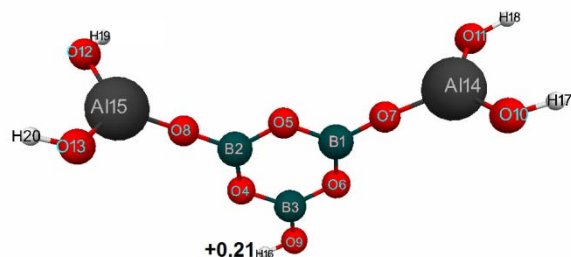


Рис. 1 - Геометрическое и электронное строение молекулы 1,3-ди(алюмоксандиол)триборатол-5. ($E_0 = -349089$ кДж/моль, $E_{эл} = -1424361$ кДж/моль)

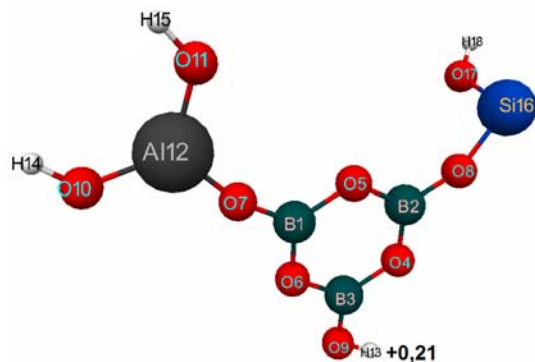


Рис. 2 - Геометрическое и электронное строение молекулы 1-(алюмоксандиол),3-силоксандиол триборатол-5. ($E_0 = -320217$ кДж/моль, $E_{эл} = -1291975$ кДж/моль)

Таблица 1- Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы 1,3-ди(алюмоксандиол)триборатола-5

Длины связей	R, Å	Валентные углы	Град
O(5)-B(1)	1,39	B(2)-O(5)-B(1)	121
O(4)-B(2)	1,40	B(3)-O(4)-B(2)	120
O(6)-B(3)	1,38	B(1)-O(6)-B(3)	120
B(3)-O(4)	1,39	O(6)-B(3)-O(4)	121
B(2)-O(5)	1,39	O(4)-B(2)-O(5)	119
B(1)-O(6)	1,40	O(5)-B(1)-O(6)	120
B(1)-O(7)	1,31	O(5)-B(1)-O(7)	120
B(2)-O(8)	1,31	O(4)-B(2)-O(8)	120
B(3)-O(9)	1,36	O(4)-B(3)-O(9)	121
Al(14)-O(10)	1,67	O(7)-Al(14)-O(10)	118
Al(14)-O(11)	1,67	O(7)-Al(14)-O(11)	118
Al(15)-O(12)	1,67	O(8)-Al(15)-O(12)	120
Al(15)-O(13)	1,66	O(8)-Al(15)-O(13)	120
O(7)-Al(14)	1,64	B(1)-O(7)-Al(14)	174
O(8)-Al(15)	1,65	B(2)-O(8)-Al(15)	167
O(9)-H(16)	0,95	B(3)-O(9)-H(16)	116
O(10)-H(17)	0,93	Al(14)-O(10)-H(17)	126
O(11)-H(18)	0,93	Al(14)-O(11)-H(18)	126
O(12)-H(19)	0,93	Al(15)-O(12)-H(19)	125
O(13)-H(20)	0,93	Al(15)-O(13)-H(20)	124

Таблица 2 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы 1-(алюмоксандиол), 3-силоксандиол триборатола-5

Длины связей	R, Å	Валентные углы	Град
B(1)-O(5)	1,39	B(2)-O(5)-B(1)	121
B(2)-O(4)	1,39	B(3)-O(4)-B(2)	120
B(3)-O(6)	1,38	B(1)-O(6)-B(3)	120
O(4)-B(3)	1,36	O(5)-B(2)-O(4)	119
O(5)-B(2)	1,39	O(6)-B(1)-O(5)	119
O(6)-B(1)	1,40	O(4)-B(3)-O(6)	121
O(7)-B(1)	1,31	O(5)-B(1)-O(7)	121
O(8)-B(2)	1,32	O(4)-B(2)-O(8)	120
O(9)-B(3)	1,36	O(4)-B(3)-O(9)	121
O(10)-Al(12)	1,66	O(7)-Al(12)-O(10)	118
O(11)-Al(12)	1,67	O(7)-Al(12)-O(11)	120
Al(12)-O(7)	1,65	B(1)-O(7)-Al(12)	164
H(13)-O(6)	0,95	B(3)-O(9)-H(13)	116
H(14)-O(10)	0,93	Al(12)-O(10)-H(14)	126
H(15)-O(11)	0,93	Al(12)-O(10)-H(15)	126
Si(16)-O(8)	1,63	B(2)-O(8)-Si(16)	158
O(17)-Si(16)	1,63	O(8)-Si(16)-O(17)	99
H(18)-O(17)	0,93	Si(16)-O(17)-H(18)	127

Литература

1. *Химическая энциклопедия*, 1995, Т.4, с. 423.
2. M.W. Shmidt, K.K. Baldrosge, J.A. Elbert, M.S. Gordon, and another's General Atomic and Molecular Electronic Structure Systems. *J. Comput. Chem.* №14. P. 1347-1363, 1993
3. B.M. Bode and M.S. Gordon. MacMolPlt: A Graphical User Interface for GAMESS. *J. Molec. Graphics.* №16. P. 133-138, 1998.
4. V. A. Babkin, R. G. Fedunov, O. A. Ponomarev, Ju. A. Sangalov, E. Ju. Sangalov, K. S. Minsker, S. K. Minsker, G. E. Zaikov. Quantum –Chemical calculation of parameters of acidic strength of reactive fuels by MNDO method. *Oxidation Communications*, V. 21, № 4, pp. 454-460, 1998
5. V.A. Babkin, R.G. Fedunov, K.S. Minsker and another's. *Oxidation communication*, №1, 25, с. 21-47, 2002
6. В.А. Бабкин, К.С. Медведева, С.П. Белоусов, Л.Ф. Стоянова, Г.Е. Заиков, Х.Э. Харлампиди, О.В. Стоянов. Квантово-химический расчет методом MNDO и оценка кислотной силы некоторых стиролов. *Вестн. Казан. технол. ун-та*. Т. 15, №5, с. 7-12, 2012.
7. В.А. Бабкин, С.А. Белозеров, Г.Е. Заиков, О.В. Стоянов, С.Ю. Софьина. Квантово-химический расчёт некоторых молекул производных индена методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та*. Т. 15, №5, с. 15-17, 2012.
8. В.А. Бабкин, Д.С. Андреев, А.Н. Игнатьев, С.П. Белоусов, Г.Е. Заиков, Р.Я. Дебердеев, О.В. Стоянов. Геометрическое и электронное строение некоторых силоксандиолов. *Вестн. Казан. технол. ун-та*. Т. 15, №6, с. 15-20, 2012.
9. В.А. Бабкин, А.А. Пристансков, Г.Е. Заиков, А.Ф. Яруллин. Теоретическая оценка кислотной силы некоторых алициклических олефинов. *Вестн. Казан. технол. ун-та*. Т. 15, №8, с. 115-122, 2012.
10. В.А. Бабкин, Д.С. Андреев, Г.Е. Заиков, А.Ф. Яруллин. Квантово-химический расчёт некоторых молекул жидких кристаллов методом MNDO и AB INITIO. *Вестн. Казан. технол. ун-та*. Т. 15, №8, с. 103-115, 2012.
11. В.А. Бабкин, Д.В. Сивоволов, А.Ф. Яруллин, Г.Е. Заиков. Квантово-химический расчет молекулы 1,1-дихлор-2,2,3-триметил-циклопропана методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та*. Т. 15, №10, с. 106-108, 2012.
12. В.А. Бабкин, Д.В. Сивоволов, С.Н. Русанова, Г.Е. Заиков. Квантово-химический расчет молекулы фенилциклопропана методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та*. Т. 15, №11, с. 22-24, 2012.
13. В.А. Бабкин, В.А. Белозеров, А.Ф. Яруллин, Г.Е. Заиков. Квантово-химический расчет молекулы 13,13-дибромбицикло [10,1,0] тридекана методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та*. Т. 15, №13, с. 105-106, 2012.
14. В.А. Бабкин, А.С. Серебрякова, Г.Е. Заиков, А.Ф. Яруллин. Квантово-химический расчет молекулы D-лимонена методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та*. Т. 15, №13, с. 107-108, 2012.
15. В.А. Бабкин, Д.Е. Забазнов, Г.Е. Заиков, С.Ю. Софьина. Квантово-химический расчет молекулы изопропилциклобутана методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та*. Т. 15, №13, с. 119-120, 2012.

© В. А. Бабкин - д-р хим. наук, проф. нач. научн. отдела Себряковского филиала Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета, Babkin_v.a@mail.ru; А. В. Игнатов – студ. Себряковского филиала Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета, А. Н. Игнатов - Лыткаринский завод оптического стекла, Московская область, referent@lzos.ru; М. Н. Гулюкин - Лыткаринский завод оптического стекла, Московская область; В. Ю. Дмитриев – асп. Волгоградского госуд. архитектурно-строительного университета, dmitriev1987@mail.ru; О. В. Стоянов – д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии пластических масс КНИТУ, ov_stoyanov@mail.ru; Г. Е. Заиков - д-р хим. наук, проф., Институт биохимической физики, РАН, Москва, chembio@sky.chph.ras.ru.