

УДК 547.022:544.183.26

В. А. Бабкин, Д. С. Андреев, О. В. Стоянов,
Г. Е. Зайков**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ МОЛЕКУЛЫ ЦИС,ТРАНС-ГЕКСАДИЕНА-2,4
И ЦИС,ЦИС-ГЕКСАДИЕНА-2,4 МЕТОДОМ MNDO***Ключевые слова:* квантово-химический расчет, метод MNDO, цис,транс-гексадиен-2,4 и цис,цис-гексадиена-2,4, кислотная сила.

Впервые выполнен квантово-химический расчет молекулы цис,транс-гексадиена-2,4 и цис,цис-гексадиена-2,4 методом MNDO с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этого соединения. Теоретически оценена его кислотная сила ($pK_a = 35$). Установлено, что молекула цис,транс-гексадиена-2,4 и цис,цис-гексадиена-2,4 относится к классу очень слабых кислот ($pK_a > 140$).

Keywords: quantum chemical calculation, method MNDO, cis,trans-hexadien-2,4 and cis,cis-hexadien-2,4, acid strength.

For the first time it is executed quantum chemical calculation of a molecule of cis,trans-hexadien-2,4 and cis,cis-hexadien-2,4 method MNDO with optimization of geometry on all parameters. The optimized geometrical and electronic structure of this connection is received. Acid force of cis,trans-hexadien-2,4 and cis,cis-hexadien-2,4 is theoretically appreciated. It is established, that it to relate to a class of very weak H-acids ($pK_a = +35$, where pK_a -universal index of acidity).

Введение

Целью настоящей работы является квантово-химический расчет молекулы цис,транс-гексадиена-2,4 и цис,цис-гексадиена-2,4 методом MNDO с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом, встроенным в PC GAMESS[1], в приближении изолированной молекулы в газовой фазе и теоретическая оценка его кислотной силы. Для визуального представления модели молекулы использовалась известная программа MacMolPlt[2].

Результаты расчетов

Оптимизированное геометрическое и электронное строение, общая энергия и электронная энергия молекулы цис,транс-гексадиена-2,4 и цис,цис-гексадиена-2,4 получена методом MNDO и показаны на рис.1-2 и в табл.1-3. Используя известную формулу[3] $pK_a = 42,11 - 147,18 q_{max}^{H^+}$ ($q_{max}^{H^+} = +0,05$ - максимальный заряд на атоме водорода, pK_a -универсальный показатель кислотности см. табл.1-3), которая с успехом используется, например, в работах [4-13], находим значение кислотной силы равное $pK_a = 35$.

Таким образом, нами впервые выполнен квантово-химический расчет молекулы цис,транс-гексадиена-2,4 и цис,цис-гексадиена-2,4 методом MNDO. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этого соединения. Теоретически оценена его кислотная сила $pK_a = 35$. Установлено, что цис,транс-гексадиен-2,4 и цис,цис-гексадиена-2,4 относится к классу очень слабых Н-кислот ($pK_a > 14$).

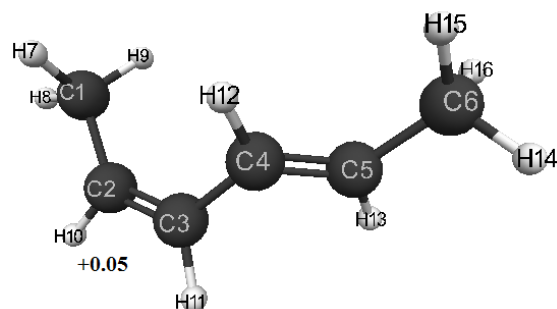


Рис. 1 - Геометрическое и электронное строение молекулы цис,транс-гексадиена-2,4
($E_0 = -87521$ кДж/моль, $E_{эл} = -350320$ кДж/моль)

Таблица 1 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы цис,транс-гексадиена-2,4

Длины связей	R, Å	Валентные углы	Град
C(2)-C(1)	1,50	C(1)-C(2)-C(3)	128
C(3)-C(2)	1,35	C(2)-C(3)-C(4)	127
C(4)-C(3)	1,47	C(3)-C(4)-C(5)	125
C(5)-C(4)	1,35	C(4)-C(5)-C(6)	126
C(6)-C(5)	1,50	C(2)-C(1)-H(7)	111
H(7)-C(1)	1,11	C(2)-C(1)-H(8)	111
H(8)-C(1)	1,11	C(2)-C(1)-H(9)	112
H(9)-C(1)	1,11	C(1)-C(2)-H(10)	114
H(10)-C(2)	1,10	C(2)-C(3)-H(11)	118
H(11)-C(3)	1,10	C(3)-C(4)-H(12)	115
H(12)-C(4)	1,10	C(4)-C(5)-H(13)	120
H(13)-C(5)	1,10	C(5)-C(6)-H(14)	110
H(14)-C(6)	1,11	C(5)-C(6)-H(15)	113
H(15)-C(6)	1,11	C(5)-C(6)-H(16)	110
H(16)-C(6)	1,11		

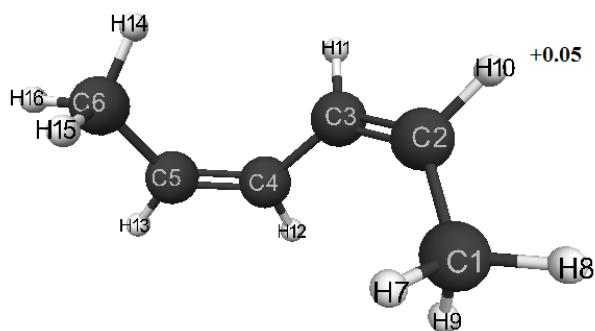


Рис. 2 - Геометрическое и электронное строение молекулы цис,цис-гексадиена-2,4

($E_0 = -87518$ кДж/моль, $E_{эл} = -355061$ кДж/моль)

Таблица 2 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы цис,цис-гексадиена-2,4

Длины связей	R, Å	Валентные углы	Град
C(2)-C(1)	1,50	C(1)-C(2)-C(3)	128
C(3)-C(2)	1,35	C(2)-C(3)-C(4)	128
C(4)-C(3)	1,47	C(3)-C(4)-C(5)	128
C(5)-C(4)	1,35	C(4)-C(5)-C(6)	128
C(6)-C(5)	1,50	C(2)-C(1)-H(7)	111
H(7)-C(1)	1,11	C(2)-C(1)-H(8)	111
H(8)-C(1)	1,11	C(2)-C(1)-H(9)	112
H(9)-C(1)	1,11	C(1)-C(2)-H(10)	114
H(10)-C(2)	1,10	C(2)-C(3)-H(11)	119
H(11)-C(3)	1,10	C(3)-C(4)-H(12)	114
H(12)-C(4)	1,10	C(4)-C(5)-H(13)	118
H(13)-C(5)	1,10	C(5)-C(6)-H(14)	113
H(14)-C(6)	1,11	C(5)-C(6)-H(15)	111
H(15)-C(6)	1,11	C(5)-C(6)-H(16)	111
H(16)-C(6)	1,11		

Таблица 3 - Общая энергия (E_0 , кДж/моль), максимальный заряд на атоме водорода (q_{max}^{H+}), универсальный показатель кислотности (pKa) мономеров

№	Мономер	$-E_0$	q_{max}^{H+}	pKa
1	цис,транс-гексадиена-2,4	87521	+0,05	35
2	цис,цис-гексадиена-2,4	87518	+0,05	35

Литература

1. M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Elbert, M.S. Gordon, and others. General Atomic and Molecular Electronic Structure Systems. *J. Comput. Chem.* №14. P. 1347-1363, 1993
2. B.M. Bode and M.S. Gordon. MacMolPlt: A Graphical User Interface for GAMESS. *J. Molec. Graphics.* №16. P. 133-138, 1998.
3. V.A. Babkin, R.G. Fedunov, K.S. Minsker. and others. Oxidation communication, 2002, №1, 25, 21-47.
4. В.А. Бабкин, В.В. Трифионов, Г.Е. Заиков, С.Ю. Софьина. Квантово-химический расчет молекулы о-аллилоксистирола методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* Т. 15, №13, с. 166-167, 2012.
5. В.А. Бабкин, В.В. Трифионов, С.Н. Русанова, Г.Е. Заиков. Квантово-химический расчет молекулы п-аллилоксистирола методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* Т. 15, №13, с. 168, 2012.
6. В.А. Бабкин, В.В. Трифионов, Г.А. Заиков, Л.Е. Кузнецова. Квантово-химический расчет молекулы транс-изоапрола методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* Т. 15, №13, с. 169-170, 2012.
7. В.А. Бабкин, Д.С. Андреев, Е.С. Титова, И.Ю. Каменева, А.И. Рахимов, Г.Е. Заиков, Л.Е. Кузнецова. Оценка кислотной силы некоторых фторсодержащих пиримидинов методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* Т. 15, №14, с. 16-18, 2012.
8. В.А. Бабкин, И.А. Короткова, Е.С. Титова, Г.Е. Заиков, О.В. Стоянов, Д.С. Андреев. Теоретическая оценка кислотной силы некоторых пиримидинов методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* Т. 15, №20, с. 17-21, 2012.
9. В.А. Бабкин, И.А. Короткова, Е.С. Титова, Г.Е. Заиков, О.В. Стоянов, Д.С. Андреев. Квантовохимический расчет некоторых пиримидинов методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* Т. 15, №21, с. 7-10, 2012.
10. 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 триборолов. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* Т. 16, №2, с. 15-17, 2013.
11. В.А. Бабкин, Д.С. Андреев, А.В. Игнатов, О.В. Стоянов, Г.Е. Заиков. Квантово-химическое изучение механизма протонирования 4-метилпентена-1 методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* Т. 16, №3, с.11-16, 2013.
12. В.А. Бабкин, Д.С. Андреев, А.В. Игнатов, О.В. Стоянов, Г.Е. Заиков. Квантово-химическое изучение механизма протонирования 4-метилгексена-1 методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* Т. 16, №3, с.16-19, 2013.
13. В.А. Бабкин, Д.С. Андреев, А.В. Игнатов, О.В. Стоянов, Г.Е. Заиков. Квантово-химическое изучение механизма протонирования 4,4-диметилпентена-1 методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* Т. 16, №4, с.23-25, 2013.

© В. А. Бабкин - д-р хим. наук, проф. нач. научн. отдела Себряковского филиала Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета, Babkin_v.a@mail.ru; Д. С. Андреев - студ. Себряковского филиала Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета, power_words@mail.ru; О. В. Стоянов - д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии пластических масс КНИТУ; Г. Е. Заиков - д-р хим. наук, проф. Института биохимической физики РАН, chembio@sky.chph.ras.ru.