

В. А. Бабкин, И. Н. Козлов, О. В. Стоянов,
Г. Е. Заиков

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ МОЛЕКУЛЫ БРОМПРОПИЛИНДЕНА И БРОМИНДЕНА МЕТОДОМ MNDO

Ключевые слова: квантово-химический расчет, метод MNDO, бромпропилиден и броминден, кислотная сила.

Впервые выполнен квантово-химический расчет молекулы бромпропилидена и броминдена методом MNDO с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этого соединения. Теоретически оценена его кислотная сила ($pK_a = 30$). Установлено, что молекула бромпропилидена и броминдена относится к классу очень слабых кислот ($pK_a > 14$).

Keywords: quantum chemical calculation, method MNDO, brompropilinden and brominden, acid strength.

For the first time it is executed quantum chemical calculation of a molecule of brompropilinden and brominden method MNDO with optimization of geometry on all parameters. The optimized geometrical and electronic structure of this connection is received. Acid force of brompropilinden and brominden is theoretically appreciated. It is established, than it to relate to a class of very weak H-acids ($pK_a = +30$, where pK_a -universal index of acidity).

Введение

Целью настоящей работы является квантово-химический расчет молекулы бромпропилидена и броминдена [1] методом MNDO с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом, встроенным в PCGAMESS [2], в приближении изолированной молекулы в газовой фазе и теоретическая оценка его кислотной силы. Для визуального представления модели молекулы использовалась известная программа MacMolPlt [3].

Результаты расчетов

Оптимизированное геометрическое и электронное строение, общая энергия и электронная энергия молекулы бромпропилидена и броминдена получена методом MNDO и показаны на рис.1-2 и в табл.1-3. Используя известную формулу $pK_a = 42,11 - 147,18 q_{max}^{H+}$ [4] ($q_{max}^{H+} = +0,08$ - максимальный заряд на атоме водорода, pK_a - универсальный показатель кислотности см. табл.1-3), которая с успехом используется, например, в работах [5-14], находим значение кислотной силы равное $pK_a = 30$.

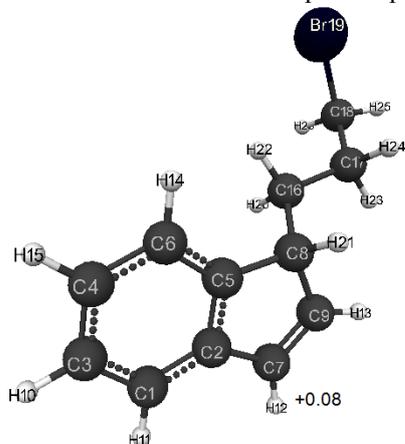


Рис. 1 - Геометрическое и электронное строение молекулы бромпропилидена ($E_0 = -198947$ кДж/моль, $E_{эл} = -1072749$ кДж/моль)

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

Длины связей	R, А	Валентные углы	Град
C(2)-C(1)	1,40	C(2)-C(1)-C(3)	119
C(3)-C(1)	1,41	C(1)-C(3)-C(4)	121
C(4)-C(3)	1,40	C(5)-C(6)-C(4)	119
C(4)-C(6)	1,41	C(1)-C(2)-C(5)	121
C(5)-C(2)	1,44	C(2)-C(5)-C(6)	120
C(6)-C(5)	1,40	C(1)-C(2)-C(7)	131
C(7)-C(2)	1,47	C(2)-C(5)-C(8)	109
C(8)-C(5)	1,53	C(7)-C(9)-C(8)	112
C(8)-C(9)	1,53	C(2)-C(7)-C(9)	110
C(9)-C(7)	1,36	C(1)-C(3)-H(10)	119
H(10)-C(3)	1,09	C(2)-C(1)-H(11)	121
H(11)-C(1)	1,09	C(2)-C(7)-H(12)	123
H(12)-C(7)	1,08	C(7)-C(9)-H(13)	126
H(13)-C(9)	1,08	C(5)-C(6)-H(14)	122
H(14)-C(6)	1,09	C(3)-C(4)-H(15)	120
H(15)-C(4)	1,09	C(5)-C(8)-C(16)	114
C(16)-C(8)	1,55	C(8)-C(16)-C(17)	117
C(17)-C(16)	1,54	C(16)-C(17)-C(18)	115
C(18)-C(17)	1,53	C(17)-C(18)-Br(19)	112
Br(19)-C(18)	1,89	C(8)-C(16)-H(20)	109
H(20)-C(16)	1,11	C(5)-C(8)-H(21)	108
H(21)-C(8)	1,12	C(8)-C(16)-H(22)	109
H(22)-C(16)	1,11	C(16)-C(17)-H(23)	110
H(23)-C(17)	1,11	C(16)-C(17)-H(24)	107
H(24)-C(17)	1,12	C(17)-C(18)-H(25)	113
H(25)-C(18)	1,11	C(17)-C(18)-H(26)	112
H(26)-C(18)	1,11		

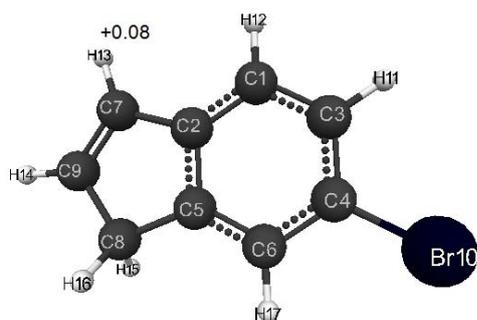


Рис. 2 - Геометрическое и электронное строение молекулы броминдена ($E_0 = -153758$ кДж/моль, $E_{эл} = -689425$ кДж/моль)

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

Длины связей	R, Å	Валентные углы	Град
C(2)-C(1)	1,40	C(2)-C(1)-C(3)	119
C(3)-C(1)	1,41	C(1)-C(3)-C(4)	120
C(4)-C(3)	1,40	C(5)-C(6)-C(4)	118
C(4)-C(6)	1,42	C(1)-C(2)-C(5)	120
C(5)-C(2)	1,44	C(2)-C(5)-C(6)	121
C(6)-C(5)	1,39	C(1)-C(2)-C(7)	132
C(7)-C(2)	1,48	C(2)-C(5)-C(8)	109
C(8)-C(5)	1,52	C(7)-C(9)-C(8)	111
C(8)-C(9)	1,52	C(2)-C(7)-C(9)	109
C(9)-C(7)	1,36	C(3)-C(4)-Br(10)	119
Br(10)-C(4)	1,84	C(1)-C(3)-H(11)	119
H(11)-C(3)	1,09	C(2)-C(1)-H(12)	121
H(12)-C(1)	1,09	C(2)-C(7)-H(13)	123
H(13)-C(7)	1,08	C(7)-C(9)-H(14)	127
H(14)-C(9)	1,08	C(5)-C(8)-H(15)	112
H(15)-C(8)	1,11	C(5)-C(8)-H(16)	112
H(16)-C(8)	1,11	C(5)-C(6)-H(17)	121
H(17)-C(6)	1,09		

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
бромпропилиндена	198947	+0,08	30
броминдена	153758	+0,08	30

Таким образом, нами впервые выполнен квантово-химический расчет молекулы бромпропилиндена и броминдена методом MNDO. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этого соединения. Теоретически оценена его кислотная сила $pK_a = 30$. Установлено, что бромпропилиндена и броминдена

относится к классу очень слабых Н-кислот ($pK_a > 14$).

Литература

1. Дж Кеннеди. *Катионная полимеризация олефинов*. Изд-во «Мир»– М., 1978. – 431 с.
2. M.W. Schmidt, K.K. Baldrosge, J.A. Elbert, M.S. Gordon, and others General Atomic and Molecular Electronic Structure Systems. *J. Comput. Chem.* №14. P. 1347-1363, 1993
3. В.М. 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, K.S. Minsker. and others. Oxidation communication, 2002, №1, 25, 21-47.
5. В.А. Бабкин, В.В. Трифонов, 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.
6. В.А. Бабкин, В.В. Трифонов, 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.
7. В.А. Бабкин, В.В. Трифонов, Г.А. Заиков, Л.Е. Кузнецова. Квантово-химический расчет молекулы транс-изоафирола методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* Т. 15, №13, с. 169-170, 2012.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. 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 трибортолов. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* Т. 16, №2, с. 15-17, 2013.
12. 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.
13. 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.
14. 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.