

В. А. Бабкин, Д. С. Андреев, О. В. Стоянов,
Г. Е. Заиков

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ МОЛЕКУЛЫ МИРЦЕНА И ТРАНСГЕКСАТРИЕНА-1,3,5

Ключевые слова: квантово-химический расчет, метод MNDO, мирцен и трансгексатриена-1,3,5, кислотная сила.

Впервые выполнен квантово-химический расчет молекулы мирцена и трансгексатриена-1,3,5 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 мирцена и трансгексатриена-1,3,5 относится к классу очень слабых кислот ($pK_a > 14$).

Keywords: quantum chemical calculation, method MNDO, mirtsen and transhexatriene-1,3,5, acid strength.

For the first time it is executed quantum chemical calculation of a molecule of mirtsen and transhexatriene-1,3,5 method MNDO with optimization of geometry on all parameters. The optimized geometrical and electronic structure of this connection is received. Acid force of mirtsen and transhexatriene-1,3,5 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 мирцена и трансгексатриена-1,3,5 [1] 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].

Результаты расчетов

Оптимизированное геометрическое и электронное строение, общая энергия и электронная энергия молекулы мирцена и трансгексатриена-1,3,5 получена методом MNDO и показаны на рис.1-2 и в табл.1-3. Используя известную формулу [4] $pK_a = 42,11 - 147,18 q_{max}^{H+}$ ($q_{max}^{H+} = +0,05$ - максимальный заряд на атоме водорода, pK_a - универсальный показатель кислотности см. табл.1), которая с успехом используется, например, в работах [5-14], находим значение кислотной силы равное $pK_a = 35$.

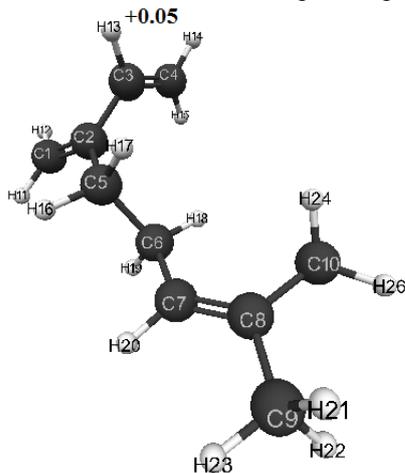


Рис. 1 - Геометрическое и электронное строение молекулы мирцена ($E_0 = -144931$ кДж/моль, $E_{эл} = -762660$ кДж/моль)

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

Длины связей	R,Å	Валентные углы	Град
C(2)-C(1)	1,35	C(1)-C(2)-C(3)	121
C(3)-C(2)	1,48	C(2)-C(3)-C(4)	126
C(4)-C(3)	1,34	C(1)-C(2)-C(5)	122
C(5)-C(2)	1,52	C(2)-C(5)-C(6)	114
C(6)-C(5)	1,55	C(5)-C(6)-C(7)	113
C(7)-C(6)	1,51	C(6)-C(7)-C(8)	129
C(8)-C(7)	1,36	C(7)-C(8)-C(9)	120
C(9)-C(8)	1,51	C(7)-C(8)-C(10)	124
C(10)-C(8)	1,51	C(2)-C(1)-H(11)	124
H(11)-C(1)	1,09	C(2)-C(1)-H(12)	123
H(12)-C(1)	1,09	C(2)-C(3)-H(13)	114
H(13)-C(3)	1,10	C(3)-C(4)-H(14)	122
H(14)-C(4)	1,09	C(3)-C(4)-H(15)	124
H(15)-C(4)	1,09	C(2)-C(5)-H(16)	109
H(16)-C(5)	1,12	C(2)-C(5)-H(17)	109
H(17)-C(5)	1,11	C(5)-C(6)-H(18)	109
H(18)-C(6)	1,11	C(5)-C(6)-H(19)	109
H(19)-C(6)	1,12	C(6)-C(7)-H(20)	112
H(20)-C(7)	1,10	C(8)-C(9)-H(21)	111
H(21)-C(9)	1,11	C(8)-C(9)-H(22)	111
H(22)-C(9)	1,11	C(8)-C(9)-H(23)	113
H(23)-C(9)	1,11	C(8)-C(10)-H(24)	111
H(24)-C(10)	1,11	C(8)-C(10)-H(25)	111
H(25)-C(10)	1,11	C(8)-C(10)-H(26)	112
H(26)-C(10)	1,11		

Таким образом, нами впервые выполнен квантово-химический расчет молекулы мирцена и трансгексатриена-1,3,5 методом MNDO. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этого соединения. Теоретически оценена его кислотная сила $pK_a = 35$. Установлено, что мирцен и трансгексатриена-1,3,5 относится к классу очень слабых H-кислот ($pK_a > 14$).

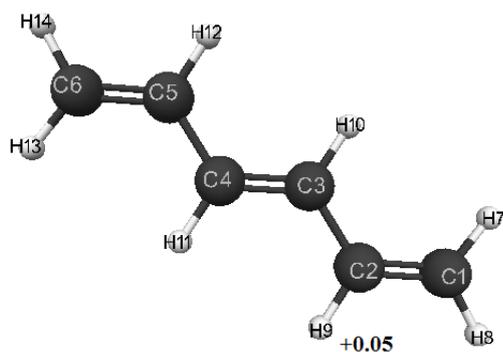


Рис. 2 - Геометрическое и электронное строение молекулы трансгексатриена-1,3,5 ($E_0 = -84654$ кДж/моль, $E_{эл} = -316681$ кДж/моль)

Таблица 2 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы трансгексатриена-1,3,5

Длины связей	R, Å	Валентные углы	Град
C(2)-C(1)	1,35	C(1)-C(2)-C(3)	126
C(3)-C(2)	1,46	C(2)-C(3)-C(4)	125
C(4)-C(3)	1,36	C(3)-C(4)-C(5)	125
C(5)-C(4)	1,46	C(4)-C(5)-C(6)	126
C(6)-C(5)	1,35	C(2)-C(1)-H(7)	124
H(7)-C(1)	1,09	C(2)-C(1)-H(8)	122
H(8)-C(1)	1,09	C(1)-C(2)-H(9)	118
H(9)-C(2)	1,10	C(2)-C(3)-H(10)	115
H(10)-C(3)	1,10	C(3)-C(4)-H(11)	120
H(11)-C(4)	1,10	C(4)-C(5)-H(12)	116
H(12)-C(5)	1,10	C(5)-C(6)-H(13)	124
H(13)-C(6)	1,09	C(5)-C(6)-H(14)	122
H(14)-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
1	мирцен	144931	+0,05	35
2	трансгексатриен-1,3,5	84654	+0,05	35

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. 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, K.S. Minsker. and others. Oxidation communication, 2002, №1, 25, 21-47.
5. 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.
6. 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.
7. В.А. Бабкин, В.В. Трифионов, Г.А. Заиков, Л.Е. Кузнецова. Квантово-химический расчет молекулы транс-изосафрола 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 триборолов. *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.

© 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.