

В. А. Бабкин, С. П. Белоусов, Д. С. Андреев, А. В. Игнатов, А. Н. Игнатьев,
М. Н. Гулюкин, О. В. Стоянов, Г. Е. Заиков, А. И. Рахимов

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЁТ НЕКОТОРЫХ МОЛЕКУЛ СИЛОКСОДИОЛОВ В РАМКАХ ПОЛИМЕРНОЙ МОДЕЛИ В. И. МЕНДЕЛЕЕВА

Ключевые слова: квантово-химический расчёт, метод AM1, силоксандиолы, кислотная сила.

Впервые выполнен квантово-химический расчёт некоторых молекул силоксандиолов методом AM1 в рамках полимерной модели В.И. Менделеева. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этих соединений. Теоретически оценена их кислотная сила ($pK_a=12$). Установлено, что все эти молекулы относятся к классу слабых Н-кислот. ($9 < pK_a < 14$).

Keywords: quantum-chemical calculation, AM1 method, siloxandiols, acid strength.

Quantum-chemical calculation of some siloxandiol molecules for the first time is executed by method AM1 within the framework of the Mendeleev's polymeric model. The optimized geometrical and electronic structure of this compound is received. Acid force of them is theoretically appreciated ($pK_a=12$). It's established, than it to relate to a class of weak H-acids ($9 < pK_a < 14$).

Цель работы

Диоксид кремния (кремнезём, кварцевое стекло) представляет собой линейную структуру в приближении полимерной (олигомерной, теломерной) модели В. И. Менделеева или тетраэдрическую в рамках современных представлений [1-2]. Полимерные структуры кремнезёма уже начались изучаться методами квантовой химии, и, в частности, методом MNDO [1]. Несомненно, представляет интерес изучение этих структур, например, методом AM1.

В связи с этим, целью настоящей работы является квантово-химический расчёт молекул силоксандиолов общей формулой $Si_nO_{n+1}H_2$ (где $n=2, 3$, и т.д), как молекулярных моделей линейных полимерных (олигомерных, теломерных) форм кремнезёма квантово-химическим методом AM1.

Методическая часть

Квантово-химический расчёт линейных структур силоксандиолов выполнялся методом AM1 с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом, встроенным в PC GAMESS [3], в приближении изолированной молекулы в газовой фазе. Для визуального представления моделей молекул силоксандиолов использовалась программа MacMolPlt [4]. Кислотная сила силоксандиолов оценивалась теоретически по формуле:

$$(*) pK_a = 47.74 - 154.949 q_{max}^{H+} \quad (\text{метод AM1}) \quad [5]$$

(pK_a – универсальный показатель кислотности, q_{max}^{H+} – максимальный заряд на атоме водорода в молекуле силоксандиола).

Результаты расчётов и их обсуждение

Оптимизированное геометрическое и электронное строение, общая энергия (E_0), электронная энергия ($E_{эл}$), максимальный заряд на атоме водорода (q_{max}^{H+}), значение кислотной силы (pK_a) различных линейных структур молекул силоксандиолов $Si_2O_3H_2$, $Si_3O_4H_2$, $Si_4O_5H_2$, $Si_5O_6H_2$, полученные методом AM1 показаны на рис. 1-4 и в табл. 1-5. Ис-

пользуя формулу (*), которая многократно использовалась в работах авторов [6-13], находим значения кислотной силы силоксандиолов: для всех линейных структур $pK_a = 12$

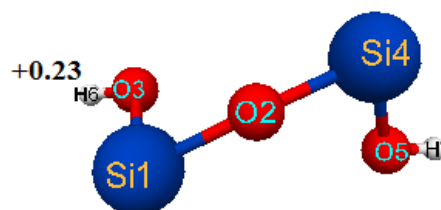


Рис. 1 - Геометрическое и электронное строение молекулы $Si_2O_3H_2$ – дисилоксандиола-1,3 ($E_0 = -111738$ кДж/моль, $E_{эл} = -279058$ кДж/моль)

Таблица 1 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы $Si_2O_3H_2$ – дисилоксандиола-1,3

Длины связей	R, Å	Валентные углы	Град
O(2)-Si(1)	1,70	O(2)-Si(1)-O(3)	91
O(3)-Si(1)	1,75	Si(1)-O(2)-Si(4)	164
Si(4)-O(2)	1,70	O(2)-Si(4)-O(5)	91
O(5)-Si(4)	1,75	Si(1)-O(3)-H(6)	120
H(6)-O(3)	0,95	Si(4)-O(5)-H(7)	120
H(7)-O(5)	0,95		

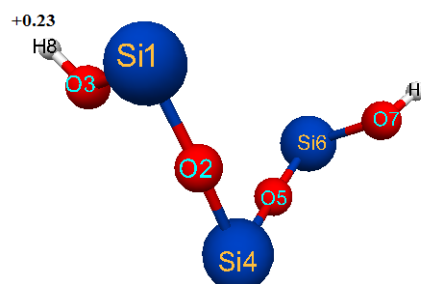


Рис. 2 - Геометрическое и электронное строение молекулы $Si_3O_4H_2$ – трисилоксандиола-1,5 ($E_0 = -150827$ кДж/моль, $E_{эл} = -437519$ кДж/моль)

Таблица 2 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы $\text{Si}_3\text{O}_4\text{H}_5$ - трисилоксандиола-1,5

Длины связей	R, Å	Валентные углы	Град
O(2)-Si(1)	1,69	O(2)-Si(1)-O(3)	91
O(3)-Si(1)	1,75	Si(1)-O(2)-Si(4)	169
Si(4)-O(2)	1,71	O(2)-Si(4)-O(5)	94
O(5)-Si(4)	1,71	Si(4)-O(5)-Si(6)	169
Si(6)-O(5)	1,69	O(5)-Si(6)-O(7)	91
O(7)-Si(6)	1,75	Si(1)-O(3)-H(8)	119
H(8)-O(3)	0,95	Si(6)-O(7)-H(9)	119
H(9)-O(7)	0,95		

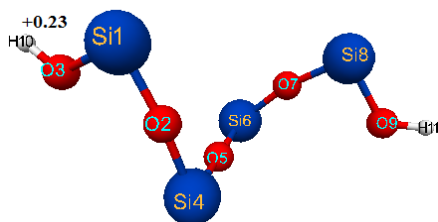


Рис. 3 - Геометрическое и электронное строение молекулы $\text{Si}_4\text{O}_5\text{H}_2$ - тетрасилоксандиола-1,7 ($E_0 = -189916$ кДж/моль, $E_{эл} = -616219$ кДж/моль)

Таблица 3 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы $\text{Si}_4\text{O}_5\text{H}_2$ - тетрасилоксандиола-1,7

Длины связей	R, Å	Валентные углы	Град
O(2)-Si(1)	1,69	O(2)-Si(1)-O(3)	91
O(3)-Si(1)	1,75	Si(1)-O(2)-Si(4)	167
Si(4)-O(2)	1,71	O(2)-Si(4)-O(5)	93
O(5)-Si(4)	1,70	Si(4)-O(5)-Si(6)	173
Si(6)-O(5)	1,70	O(5)-Si(6)-O(7)	93
O(7)-Si(6)	1,71	Si(6)-O(7)-Si(8)	167
Si(8)-O(7)	1,69	O(7)-Si(8)-O(9)	91
O(9)-Si(8)	1,75	Si(1)-O(3)-H(10)	119
H(10)-O(3)	0,95	Si(8)-O(9)-H(11)	119
H(11)-O(9)	0,95		

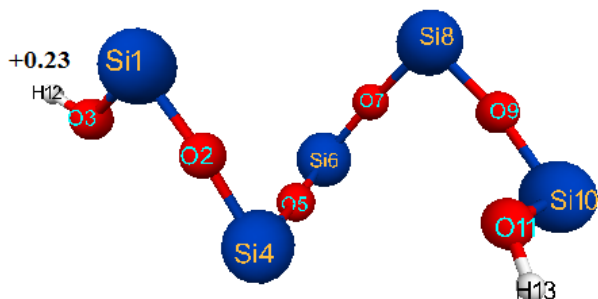


Рис. 4 - Геометрическое и электронное строение молекулы $\text{Si}_5\text{O}_6\text{H}_2$ - пентасилоксандиола-1,9 ($E_0 = -229008$ кДж/моль, $E_{эл} = -828468$ кДж/моль)

Таблица 4 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы $\text{Si}_5\text{O}_6\text{H}_2$ - пентасилоксандиола-1,9

Длины связей	R, Å	Валентные углы	Град
O(2)-Si(1)	1,69	O(2)-Si(1)-O(3)	91
O(3)-Si(1)	1,75	Si(1)-O(2)-Si(4)	168
Si(4)-O(2)	1,71	O(2)-Si(4)-O(5)	94
O(5)-Si(4)	1,70	Si(4)-O(5)-Si(6)	172
Si(6)-O(5)	1,70	O(5)-Si(6)-O(7)	93
O(7)-Si(6)	1,71	Si(6)-O(7)-Si(8)	171
Si(8)-O(7)	1,70	O(7)-Si(8)-O(9)	93
O(9)-Si(8)	1,71	Si(8)-O(9)-Si(10)	167
Si(10)-O(9)	1,69	O(9)-Si(10)-O(11)	91
O(11)-Si(10)	1,75	Si(1)-O(3)-H(12)	119
H(12)-O(3)	0,95	Si(10)-O(11)-H(13)	119
H(13)-O(11)	0,95		

Таблица 5 - Общая энергия (E_0 , кДж/моль), электронная энергия ($E_{эл}$, кДж/моль), максимальный заряд на атоме водорода (q_{max}^{H+}), значение кислотной силы (pKa) различных молекул силоксандиолов $\text{Si}_n\text{O}_{n+1}\text{H}_2$

№	Модель силоксандиола	$E_{эл}$	E_0	q_{max}^{H+}	pKa
1	$\text{Si}_2\text{O}_3\text{H}_2$	-279058	-111738	0,23	12
2	$\text{Si}_3\text{O}_4\text{H}_2$	-437519	-150827	0,23	12
3	$\text{Si}_4\text{O}_5\text{H}_2$	-616219	-189916	0,23	12
4	$\text{Si}_5\text{O}_6\text{H}_2$	-828468	-229008	0,23	12

Таким образом, нами впервые выполнен квантово-химический расчёт некоторых линейных структур силоксандиолов с общей формулой $\text{Si}_n\text{O}_{n+1}\text{H}_2$ методом AM1 с оптимизацией геометрии по всем параметрам. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этих соединений. Теоретически оценена их кислотная сила. Установлено, что независимо от длины полимерной цепи силоксандиолов линейные структуры обладают одной и той же кислотной силой ($\text{pKa}=12$). Установлено, что силоксандиолы (дисилоксандиол-1,3, трисилоксандиол-1,5, тетрасилоксандиол-1,7, пентасилоксандиол-1,9) относятся к классу слабых Н-кислот ($9 < \text{pKa} < 14$), что качественно и количественно находится в соответствии с расчётами методом MNDO.

Литература

- В.А. Бабкин, Д.С. Андреев, А.Н. Игнатьев, С.П. Белосусов, 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 г.
- А.А. Пашенко, А.А. Мясников. и др. *Физическая химия силикатов*. под ред. Пашенко А. А. – М.: Высш.шк. 1986 г. с.368.
- M.W. Shmidt, 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/

4. B.M. Bode and M.S. Gordon. MacMolPlt: A Graphical User Interface for GAMESS. *J. Molec. Graphics*. №16. P. 133-138, 1998/
5. В.А. Бабкин, Д.С. Андреев, В.Т. Фомичев, Г.Е. Заиков, Э.Р. Мухамедзянова. О корреляционной зависимости универсального показателя кислотности с максимальным зарядом на атоме водорода Н-кислот. Метод AM1. *Вестн. Казан. технол. ун-та*, №10, с. 15-19. 2012.
6. В.А. Бабкин, Д.С. Андреев, О.В. Стоянов, Г.Е. Заиков. Квантово-химический расчет молекулы бутадиена-1,3 и 2-метилбутадиена-1,3 методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та*. Т16, №8, с.21 -25, 2013.
7. В.А. Бабкин, Д.С. Андреев, О.В. Стоянов, Г.Е. Заиков. Квантово-химический расчет молекулы пентадиена-1,3 и транс,транс-гексадиена-2,4 методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та*. Т16, №8, с.25 -27, 2013.
8. В.А. Бабкин, Д.С. Андреев, О.В. Стоянов, Г.Е. Заиков. Квантово-химический расчет молекулы 2-фенилбутадиена-1,3 и 1-фенил-4-метилбутадиена-1,3 методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та*. Т16, №8, с.38-41, 2013.
9. В.А. Бабкин, Д.С. Андреев, О.В. Стоянов, Г.Е. Заиков. Квантово-химический расчет молекулы цис,транс-гексадиена-2,4 и цис,цис-гексадиена-2,4 методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та*. Т16, №9, с.7-9, 2013.
10. В.А. Бабкин, Д.С. Андреев, О.В. Стоянов, Г.Е. Заиков. Квантово-химический расчет молекулы транс-2-метилпентадиена-1,3 и транс-3-метилпентадиена-1,3 методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та*. Т16, №9, с.9-11, 2013.
11. В.А. Бабкин, А.В. Игнатов, О.В. Стоянов, Г.Е. Заиков. Квантово-химический расчет некоторых мономеров катионной полимеризации с малыми циклами. *Вестн. Казан. технол. ун-та*. Т16, №4, с.21-22, 2013.
12. 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*. Т16, №4, с.23-25, 2013.
13. В.А. Бабкин, А.В. Игнатов, Д.С. Андреев, О.В. Стоянов, Г.Е. Заиков. О теоретической оценке кислотной силы инденов, как Н-кислот. *Вестн. Казан. технол. ун-та*. Т16, №5, с.13-15, 2013.

© **В. А. Бабкин** - д-р хим. наук, проф. нач. научн. отдела Себряковского филиала Волгоградского госуд. архитектурно-строительного ун-та, Babkin_v.a@mail.ru; **С. П. Белоусов** – сотр. ООО «ЛЗОС» - Лыткаринский завод оптического стекла, Московская обл.; **Д. С. Андреев** – студ. Себряковского филиала Волгоградского госуд. архитектурно-строительного ун-та; **А. В. Игнатов** – студ. того же вуза; **А. Н. Игнатьев** – сотр. ООО «ЛЗОС» - Лыткаринский завод оптического стекла, Московская обл.; **М. Н. Гулюкин** – сотр. ООО «ЛЗОС» - Лыткаринский завод оптического стекла, Московская обл.; **О. В. Стоянов** - д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии пластических масс КНИТУ, stoyanov@mail.ru; **Г. Е. Заиков** - Институт биохимической физики РАН, Москва, chembio@sky.chph.ras.ru; **А. И. Рахимов** – д.х.н., проф., Волгоградский госуд. технич. ун-тет, rahimov@sprint_v.com.ru.