

В. А. Бабкин, А. В. Зенкин, Д. С. Захаров,
А. С. Белоусов, Г. Е. Занков

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ НЕКОТОРЫХ ДИОЛОВ МЕТОДОМ MNDO

Ключевые слова: квантово-химический расчет, метод MNDO, 3-силоксанолциклотриалюмоксандиол-трибороксанпентаол-1,1,5,7,7 и 3-силоксанолциклотриалюмоксандиол-трибороксантаола-1,1,5,7,7, кислотная сила.

Впервые выполнен квантово-химический расчет молекул 3-силоксанолциклотриалюмоксандиол-трибороксанпентаола-1,1,5,7,7 и 3-силоксанолциклотриалюмоксандиол-трибороксантаола-1,1,5,7,7 методом MNDO с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом. получено оптимизированное геометрическое и электронное строение их соединений. Теоретически оценена их кислотная сила ($pK_a = 11;14$). Установлено, что молекулы 3-силоксанолциклотриалюмоксандиол-трибороксанпентаола-1,1,5,7,7 и 3-силоксанолциклотриалюмоксандиол-трибороксантаола-1,1,5,7,7 относятся к классу слабых кислот ($pK_a \leq 14$)

Keywords: quantum chemical calculation, method MNDO, 3-silicosanolcyclotrialumoxandiol-triboroxanpentaol-1,1,5,7,7 and 3-silicosanolcyclotrialumoxandioltriboroxantetraol-1,1,5,7,7, acid strength

For the first time it is executed quantum chemical calculation of a molecule of 3-silicosanolcyclotrialumoxandioltriboroxanpentaol-1,1,5,7,7 and 3-silicosanolcyclotrialumoxandiol-triboroxantetraol-1,1,5,7,7 method MNDO with optimization of geometry on all parameters. The optimized geometrical and electronic structure of this connection is received. Acid force of of 3-silicosanolcyclotrialumoxandiol-triboroxanpentaol-1,1,5,7,7 and 3-silicosanolcyclotrialumoxandioltriboroxantetraol-1,1,5,7,7 is theoretically appreciated. It is established, than it to relate to a class of weak H-acids ($pK_a=11;13$, where pK_a -universal index of acidity).

Целью настоящей работы является квантово-химический расчет производных диолов 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 молекул 3-силоксанолциклотриалюмоксандиол-трибороксанпентаола-1,1,5,7,7 и 3-силоксанолциклотриалюмоксандиол-трибороксантаола-1,1,5,7,7 получена методом MNDO и показаны на рис.1-2 и в табл.1-3. Используя известную формулу $pK_a = 42.11 - 147.18 q_{\max}^{H^+}$ [3], с успехом используемая, например, в работах [4-18] ($q_{\max}^{H^+} = +0,21$; $+0,19$ - максимальные заряды на атомах водорода, pK_a - универсальный показатель кислотности (см. табл. 1) находим значение кислотной силы равное $pK_a = 13$.

Таким образом, нами впервые выполнен квантово-химический расчет молекул 3-силоксанолциклотриалюмоксандиол-трибороксанпентаола-1,1,5,7,7 и 3-силоксанолциклотриалюмоксандиол-трибороксантаола-1,1,5,7,7 методом MNDO. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этих соединений. Теоретически оценена их кислотная сила $pK_a = 11;14$ соответственно. Установлено, что 3-силоксанолциклотриалюмоксандиол-трибороксанпентаола-1,1,5,7,7 и 3-

силоксанолциклотриалюмоксандиол-трибороксантаола-1,1,5,7,7 относятся к классу слабых Н-кислот ($pK_a \leq 14$).

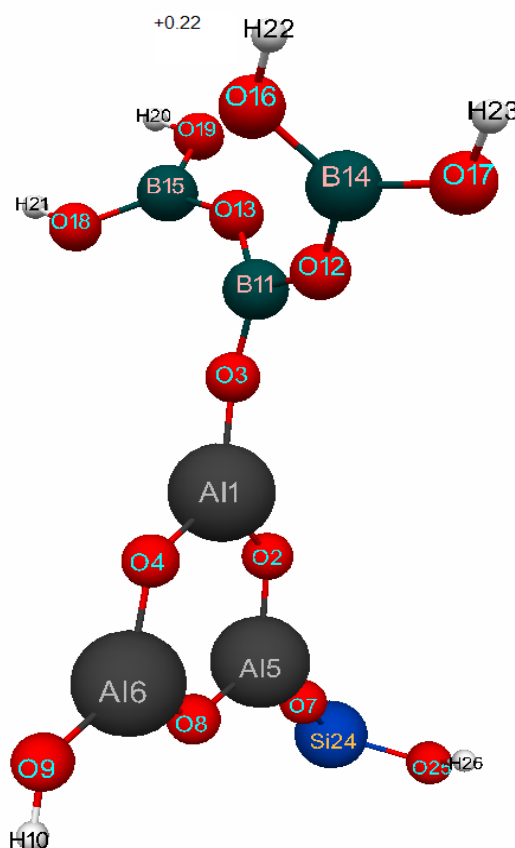


Рис. 1 - Геометрическое и электронное строение молекулы 3-силоксанолциклотриалюмоксандиол-трибороксанпентаола-1,1,5,7,7 ($E_0 = -457309$ кДж/моль)

Таблица 1 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы 3-силоксанолциклотриалюмоксандиол трибороксанпентаол-1,1,5,7,7

Длины связей	R, Å	Валентные углы	Град	Атом	Заряды на атомах молекулы
1	0.93	H(10)-O(9)-Al(6)	122	Al(1)	1.15
2	1.67	O(9)-Al(6)-O(4)	125	O(2)	-0.70
3	1.67	O(9)-Al(6)-O(8)	125	O(3)	-0.48
4	1.67	Al(6)-O(4)-Al(1)	130	O(4)	-0.69
5	1.66	O(4)-Al(1)-O(2)	109	Al(5)	1.08
6	1.67	Al(1)-O(2)-Al(5)	130	Al(6)	1.03
7	1.67	Al(6)-O(8)-Al(5)	130	O(7)	-0.83
8	1.66	O(8)-Al(5)-O(2)	109	O(8)	-0.71
9	1.67	O(8)-Al(5)-O(7)	125	O(9)	-0.53
10	1.67	O(2)-Al(5)-O(7)	125	H(10)	0.19
11	1.32	Al(5)-O(7)-Si(24)	100	B(11)	0.39
12	1.35	O(4)-Al(1)-O(3)	124	O(12)	-0.27
13	1.37	O(2)-Al(1)-O(3)	126	O(13)	-0.26
14	1.38	O(13)-B(11)-O(3)	122	B(14)	0.25
15	1.36	O(19)-B(15)-O(13)	115	B(15)	0.25
16	1.38	O(13)	120	O(16)	-0.28
17	1.38	O(18)-B(15)-O(13)	116	O(17)	-0.27
18	0.94	O(13)	117	O(18)	-0.29
19	0.94	H(20)-O(19)-B(15)	118	O(19)	-0.27
20	0.94	H(21)-O(18)-B(15)	121	H(20)	0.19
21	0.94	H(21)-O(18)-B(15)	116	H(21)	0.20
22	1.60	O(12)-B(11)-O(3)	138	H(22)	0.21
23	1.63	O(12)-B(11)-O(3)	116	H(23)	0.19
24	0.93	O(12)-B(14)-O(16)	126	Si(24)	0.94
		B(14)-O(16)-H(22)		O(25)	-0.66
		O(17)-B(14)-O(12)		H(26)	0.19
		H(23)-O(17)-B(14)			
		Si(24)-O(25)-H(26)			

1- H(10)-O(9), 2 - O(9)-Al(6), 3- Al(5)-O(8), 4- Al(5)-O(2), 5 - O(2)-Al(1), 6 - Al(1)-O(4), 7 - O(4)-Al(6), 8 - Al(6)-O(4), 9 - Al(6)-O(9), 10 - Al(1)-O(3), 11 - O(3)-B(11), 12 - O(12)-B(14), 13 - B(14)-O(17), 14 - B(11)-O(13), 15 - B(15)-O(13), 16 - B(15)-O(18), 17 - B(15)-O(19), 18 - H(21)-O(18), 19 - O(19)-H(20), 20 - O(16)-H(22), 21 - O(17)-H(23), 22 - Si(24)-O(7), 23 - Si(24)-O(25), 24 - O(25)-H(26)

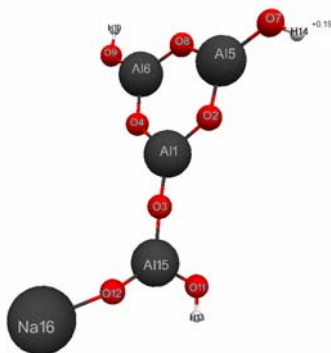


Рис. 2 - Геометрическое и электронное строение молекулы 3-силоксанолциклотриалюмоксандиол-трибороксанпентаол-1,1,5,7,7 ($E_0 = -273131$ кДж/моль)

Таблица 2 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы 3-силоксанолциклотриалюмоксандиол трибороксантетраол-1,1,5,7,7

Длины связей	R, Å	Валентные углы	Град	Атом	Заряды на атомах молекулы
1	0.93	H(10)-O(9)-Al(6)	122	Al(1)	1.03
2	0.93	O(9)-Al(6)-O(4)	125	O(2)	-0.70
3	1.67	O(9)-Al(6)-O(8)	125	O(3)	-0.67
4	1.67	Al(6)-O(4)-Al(1)	130	O(4)	-0.68
5	1.67	O(4)-Al(1)-O(2)	109	Al(5)	1.00
6	1.67	Al(1)-O(2)-Al(5)	130	Al(6)	1.00
7	1.67	Al(6)-O(8)-Al(5)	130	Al(7)	-0.53
8	1.67	O(8)-Al(5)-O(2)	109	O(8)	-0.69
9	1.67	O(8)-Al(5)-O(7)	125	O(9)	-0.53
10	0.93	O(2)-Al(5)-O(7)	125	H(10)	0.18
11	1.62	Al(5)-O(7)-H(10)	122	O(11)	-0.54
12	1.62	O(4)-Al(1)-O(3)	124	O(12)	-1.02
13	1.68	O(2)-Al(1)-O(3)	126	H(13)	0.15
14	1.68	O(3)-Al(15)-O(12)	123	H(14)	0.19
15	2.10	O(3)-Al(15)-O(13)	112	Al(15)	0.83
		Al(15)-O(12)-Na(16)	169	Na(16)	1.00
		O(12)-Al(15)-O(13)	123		
		H(14)-O(13)-Al(15)	117		

1- O(9)-H(10), 2 - O(7)-H(14), 3 - Al(6)-O(9), 4 - Al(6)-O(2), 5 - Al(6)-Al(8), 6 - Al(1)-O(2), 7 - Al(15)-O(3), 8 - Al(15)-O(12), 9 - Al(15)-O(11), 10 - H(14)-O(13), 11 - Al(1)-O(4), 12 - Al(5)-O(7), 13 - Al(5)-O(8), 14 - Al(5)-O(2), 15 - O(12)-Na(16)

Таблица 3 - Общая энергия (E_0), электронная энергия ($E_{эл}$), максимальный заряд на атоме водорода ($q_{max}^{H^+}$), универсальный показатель кислотности (pK_a) производных диолов - мономеров катионной полимеризации

№	Мономер	E_0 кДж/моль	$q_{max}^{H^+}$	pK_a
1	3-силоксанолциклотриалюмоксандиол-трибороксанпентаол-1,1,5,7,7	-457309	+0,21	11
2	3-силоксанолциклотриалюмоксандиол-трибороксанпентаол-1,1,5,7,7	-273131	+0,19	14

Литература

1. M.W. Shmidt, K.K. Baldrosge, J.A. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Enseh, S.Koseki, N.Matsvnaga., K.A. Nguyen, S. J. SU, andanothers. J. Comput. Chem.14, 1347-1363, (1993).
2. B.M. Bode and M.S. Gordon J. Mol. Graphics Mod., 16, 1998, 133-138.
3. V.A. Babkin, R.G. Fedunov, K.S. Minsker and anothers. Oxidation communication, 2002, №1, 25, 21-47.
4. В.А. Бабкин, Д.С. Андреев, Е.С. Титова, Ю.А. Сангалов, А.А. Денисов Квантово-химический расчет алициклических олефинов и их производных. г. Волгоград, изд-во ВолГУ, 2012г., 100с.
5. В.А. Бабкин, В.Ю. Дмитриев, Г.Е. Заиков. Квантово-химический расчет молекулы мономера катионной полимеризации гексен-1 методом MNDO. В сборнике на-

- учных статей: Квантово-химический расчет уникальных молекулярных систем. Т.1 –Волгоград: изд-во ВолГУ, 2010 г., с 93-95.
6. В.А. Бабкин, В.Ю. Дмитриев, Г.Е. Заиков. Квантово-химический расчет молекулы мономера катионной полимеризации гептен-1 методом MNDO. В сборнике научных статей: Квантово-химический расчет уникальных молекулярных систем. Т.1 –Волгоград: изд-во ВолГУ, 2010 г., с 95-97.
 7. В.А. Бабкин, В.Ю. Дмитриев, Г.Е. Заиков. Квантово-химический расчет молекулы мономера катионной полимеризации декен-1 методом MNDO. В сборнике научных статей: Квантово-химический расчет уникальных молекулярных систем. Т.1 –Волгоград: изд-во ВолГУ, 2010 г., с 97-99.
 8. В.А. Бабкин, В.Ю. Дмитриев, Г.Е. Заиков. Квантово-химический расчет молекулы мономера катионной полимеризации нонен-1 методом MNDO. В сборнике научных статей: Квантово-химический расчет уникальных молекулярных систем. Т.1 –Волгоград: изд-во ВолГУ, 2010 г., с 99-102.
 9. В.А. Бабкин, В.Ю. Дмитриев, Г.Е. Заиков. Квантово-химический расчет молекулы мономера катионной полимеризации октен-1 методом MNDO. В сборнике научных статей: Квантово-химический расчет уникальных молекулярных систем. Т.1 –Волгоград: изд-во ВолГУ, 2010 г., с 103-104.
 10. В.А. Бабкин, Д.С. Андреев. Квантово-химический расчет молекулы изобутилена методом MNDO. В сборнике научных статей: Квантово-химический расчет уникальных молекулярных систем. Т.1 –Волгоград: изд-во ВолГУ, 2010 г., с 176-177.
 11. В.А. Бабкин, Д.С. Андреев. Квантово-химический расчет молекулы 2-метилбутена-1 методом MNDO. В сборнике научных статей: Квантово-химический расчет уникальных молекулярных систем. Т.1 –Волгоград: изд-во ВолГУ, 2010 г., с 177-179.
 12. В.А. Бабкин, Д.С. Андреев. Квантово-химический расчет молекулы 2-метилбутена-2 методом MNDO. В сборнике научных статей: Квантово-химический расчет уникальных молекулярных систем. Т.1 –Волгоград: изд-во ВолГУ, 2010 г., с 179-180.
 13. В.А. Бабкин, Д.С. Андреев. Квантово-химический расчет молекулы 2-метилпентена-1 методом MNDO. В сборнике научных статей: Квантово-химический расчет уникальных молекулярных систем. Т.1 –Волгоград: изд-во ВолГУ, 2010 г., с 181-182.
 14. Babkin V.A., Zaikov G.E. Nobel laureats and nanotechnology of the applied quantum chemistry. USA. New-York. Nova Science Publisher. 2010. pp.351.
 15. В.А. Бабкин, Д.С. Андреев, Е.С. Титова, С.С. Потапов, Ю.А. Сангалов. Квантово-химический расчет изоолефинов и диенов. г. Волгоград, Изд-во ВолГУ, 2011 г., 71с.
 16. V.A. Babkin, D. S. Andreev, E. S. Titova, V.U. Dmitriev, V.T. Fomichev, G. E. Zaikov. Theoretical Estimation of Acidic Force of Linear Olefins of Cationic Polymerization. Nova Publisher. New York 2011., 65p.
 17. В.А. Бабкин, В.Ю. Дмитриев, Г.А. Савин, Г.Е. Заиков, А.И. Рахимов. Квантово-химические аспекты механизма ацилирования бициклофосфитов хлорангидридами карбоновых кислот. г. Волгоград, Изд-во ВолГУ, 2011 г., 91с.
 18. В.А. Бабкин, Д.С. Андреев, В.Т. Фомичев, В.Ю. Дмитриев. Квантово-химический расчет линейных и разветвленных мономеров катионной полимеризации. г. Волгоград, изд-во ВолГУ, 2011 г., 65с.

© **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. Зенкин** – студ. того же вуза; **Д. С. Захаров** – студ. того же вуза; **А. С. Белоусов** - Лыткаринский завод оптического стекла, Московская область, **Г. Е. Заиков** – д.х.н., проф. каф. ТПМ КНИТУ, chembio@sky.chph.ras.ru.