

В. А. Бабкин, В. В. Трифионов, В. Ю. Дмитриев,  
Г. Е. Заиков

## КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ГЕКСАЦЕНА И ГЕПТАЦЕНА В РАМКАХ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МОДЕЛИ ГРАФЕНА

Ключевые слова: квантово-химический расчет, метод MNDO, гексацен, гептацен, кислотная сила.

Впервые выполнен квантово-химический расчет молекул гексацена, гептацена методом MNDO с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этих соединений. Теоретически оценена их кислотная сила ( $pK_a=33$ ). Установлено, что эти близкие к графену соединения, относятся к классу очень слабых кислот ( $pK_a > 14$ ).

Keywords: quantum chemical calculation, method MNDO, hexacene, heptacene, acid strength.

For the first time it is executed quantum chemical calculation of a molecule of hexacene, heptacene method MNDO with optimization of geometry on all parameters. The optimized geometrical and electronic structure of this connection is received. Acid force of these molecules is theoretically appreciated. It is established, that it to relate to a class of very weak H-acids ( $pK_a=33$ , where  $pK_a$ -universal index of acidity).

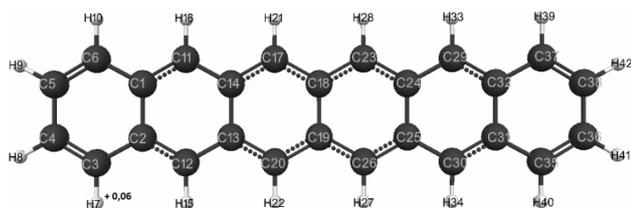
Несомненный интерес представляет собой рассмотрение ряда линейных гексогонов: бензола, дибензола, трибензола, тетрацена, пентацена, гексацена, гептацена, октацена, нонацена, декацена, эйкоцена, триконтацена, тетраконтацена, пентаконтацена, гектаконтацена и т.д. в качестве молекулярных моделей графенов, открытых Геймом и Новоселовым в 2004 году [1-2]. Изменение геометрических и энергетических характеристик в этом ряду и, в связи с этим, установление различных закономерностей в зависимости от количества гексогонов в модели, очевидно, является актуальным. Наиболее логично получать такие зависимости через квантово-химический расчет вышеперечисленных моделей графенов, и в, частности, методом MNDO. Расчет первых моделей в этом ряду, состоящих из 1,2,3,4 гексогонов этим методом были выполнены в работах [3-4]. В связи с этим, логично выполнить квантово-химический расчет моделей графенов, состоящих из 6 и 7 гексогонов т.е. гексацена и гептацена. Поэтому, целью настоящей работы является квантово-химический расчет молекул гексацена, гептацена методом MNDO с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом встроенным в PC GAMESS [5], в приближении изолированной молекулы в газовой фазе и теоретическая оценка его кислотной силы. Для визуального представления модели молекулы использовалась известная программа MacMolPlt [6].

### Результаты расчетов

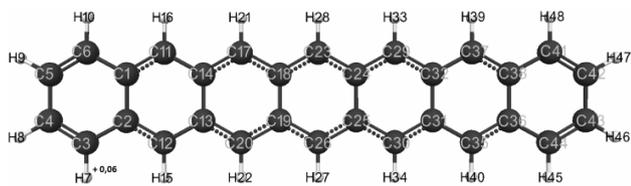
Оптимизированное геометрическое и электронное строение, общая энергия и электронная энергия молекул гексацена, гептацена получено методом MNDO и показано на рис.1,2 и в табл.1-4. Применяя известную формулу [7-9]  $pK_a=42.11-147.18q_{\max}^{H^+}$  (где  $q_{\max}^{H^+} = +0.06$  - максимальный заряд на атоме водорода,  $pK_a$ - универсальный показатель кислотности), с успехом используемую, например в работах [8-18], находим значение кислотной силы этих соединений  $pK_a=33$ .

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

Длины связей	R, Å	Валентные углы	Град	Атом	Заряды на атомах молекулы
C(1)-C(2)	1.47	C(3)-C(2)-C(1)	118	C(1)	-0.04
C(2)-C(3)	1.46	C(14)-C(11)-C(1)	122	C(2)	-0.04
C(3)-C(4)	1.36	C(4)-C(3)-C(2)	121	C(3)	-0.04
C(4)-C(5)	1.45	C(11)-C(1)-C(2)	119	C(4)	-0.06
C(5)-C(6)	1.36	C(5)-C(4)-C(3)	120	C(5)	-0.06
C(6)-C(1)	1.46	C(12)-C(2)-C(3)	123	C(6)	-0.04
H(7)-C(3)	1.09	C(6)-C(5)-C(4)	120	H(7)	0.06
H(8)-C(4)	1.09	C(1)-C(6)-C(5)	121	H(8)	0.06
H(9)-C(5)	1.09	C(2)-C(1)-C(6)	118	H(9)	0.06
H(10)-C(6)	1.09	C(11)-C(1)-C(6)	123	H(10)	0.06
C(11)-C(14)	1.45	C(4)-C(3)-H(7)	120	C(11)	-0.02
C(11)-C(1)	1.38	C(5)-C(4)-H(8)	118	C(12)	-0.02
C(12)-C(2)	1.38	C(6)-C(5)-H(9)	121	C(13)	-0.04
C(13)-C(12)	1.45	C(1)-C(6)-H(10)	118	C(14)	-0.04
C(14)-C(13)	1.45	C(13)-C(14)-C(11)	118	H(15)	0.06
H(15)-C(12)	1.09	C(17)-C(14)-C(11)	123	H(16)	0.06
H(16)-C(11)	1.09	C(1)-C(2)-C(12)	119	C(17)	-0.02
C(17)-C(18)	1.43	C(20)-C(13)-C(12)	123	C(18)	-0.04
C(17)-C(14)	1.40	C(2)-C(12)-C(13)	122	C(19)	-0.04
C(18)-C(19)	1.45	C(17)-C(14)-C(13)	119	C(20)	-0.02
C(19)-C(20)	1.43	C(12)-C(13)-C(14)	118	H(21)	0.06
C(20)-C(13)	1.40	C(18)-C(17)-C(14)	122	H(22)	0.06
H(21)-C(17)	1.09	C(2)-C(12)-H(15)	120	C(23)	-0.02
H(22)-C(20)	1.09	C(14)-C(11)-H(16)	118	C(24)	-0.04
C(23)-C(24)	1.40	C(19)-C(18)-C(17)	119	C(25)	-0.04
C(23)-C(18)	1.43	C(23)-C(18)-C(17)	122	C(26)	-0.02
C(24)-C(25)	1.45	C(20)-C(19)-C(18)	119	H(27)	0.06
C(25)-C(26)	1.40	C(24)-C(23)-C(18)	122	H(28)	0.06
C(26)-C(19)	1.43	C(13)-C(20)-C(19)	122	C(29)	-0.02
H(27)-C(26)	1.09	C(23)-C(18)-C(19)	119	C(30)	-0.02
H(28)-C(23)	1.09	C(14)-C(13)-C(20)	119	C(31)	-0.04
C(29)-C(30)	1.38	C(26)-C(19)-C(20)	122	C(32)	-0.04
C(29)-C(24)	1.45	C(18)-C(17)-H(21)	118	H(33)	0.06
C(30)-C(25)	1.45	C(13)-C(20)-H(22)	119	H(34)	0.06
C(31)-C(30)	1.38	C(25)-C(24)-C(23)	119	C(35)	-0.04
C(32)-C(31)	1.47	C(29)-C(24)-C(23)	123	C(36)	-0.06
H(33)-C(29)	1.09	C(26)-C(25)-C(24)	119	C(37)	-0.04
H(34)-C(30)	1.09	C(32)-C(29)-C(24)	123	C(38)	-0.06
C(35)-C(31)	1.46	C(19)-C(26)-C(25)	122	H(39)	0.06
C(36)-C(35)	1.36	C(29)-C(24)-C(25)	118	H(40)	0.06
C(37)-C(38)	1.36	C(18)-C(19)-C(26)	119	H(41)	0.06
C(37)-C(32)	1.46	C(30)-C(25)-C(26)	123	H(42)	0.06
C(38)-C(36)	1.45	C(19)-C(26)-H(27)	118		
H(39)-C(37)	1.09	C(24)-C(23)-H(28)	119		
H(40)-C(35)	1.09	C(31)-C(32)-C(29)	119		
H(41)-C(36)	1.09	C(37)-C(32)-C(29)	123		
H(42)-C(38)	1.09	C(24)-C(25)-C(30)	118		
		C(35)-C(31)-C(30)	123		
		C(25)-C(30)-C(31)	122		
		C(37)-C(32)-C(31)	118		
		C(30)-C(31)-C(32)	119		
		C(38)-C(37)-C(32)	122		
		C(32)-C(29)-H(33)	120		
		C(25)-C(30)-H(34)	118		
		C(32)-C(31)-C(35)	118		
		C(31)-C(35)-C(36)	122		
		C(36)-C(38)-C(37)	120		
		C(35)-C(36)-C(38)	120		
		C(38)-C(37)-H(39)	120		
		C(31)-C(35)-H(40)	118		
		C(35)-C(36)-H(41)	121		
		C(36)-C(38)-H(42)	118		



**Рис. 1 - Геометрическое и электронное строение молекулы гексацена.**  
( $E_0 = -342148$  кДж/моль,  $E_{эл} = -2523258$  кДж/моль)



**Рис. 2 - Геометрическое и электронное строение молекулы гептацена.**  
( $E_0 = -394138$  кДж/моль,  $E_{эл} = -3072550$  кДж/моль)

**Таблица 2 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах гептацена**

Длины связей	Å	Валентные углы	град	Атом	Заряды на атомах молекулы
C(1)-C(2)	1.47	C(3)-C(2)-C(1)	118	C(1)	-0.04
C(2)-C(3)	1.46	C(14)-C(11)-C(1)	122	C(2)	-0.04
C(3)-C(4)	1.36	C(4)-C(3)-C(2)	122	C(3)	-0.04
C(4)-C(5)	1.45	C(11)-C(1)-C(2)	119	C(4)	-0.06
C(5)-C(6)	1.36	C(5)-C(4)-C(3)	121	C(5)	-0.06
C(6)-C(1)	1.46	C(12)-C(2)-C(3)	123	C(6)	-0.04
H(7)-C(3)	1.09	C(6)-C(5)-C(4)	121	H(7)	0.06
H(8)-C(4)	1.09	C(1)-C(6)-C(5)	122	H(8)	0.06
H(9)-C(5)	1.09	C(2)-C(1)-C(6)	118	H(9)	0.06
H(10)-C(6)	1.09	C(11)-C(1)-C(6)	123	H(10)	0.06
C(11)-C(14)	1.45	C(4)-C(3)-H(7)	120	C(11)	-0.02
C(11)-C(1)	1.38	C(5)-C(4)-H(8)	118	C(12)	-0.02
C(12)-C(2)	1.38	C(6)-C(5)-H(9)	121	C(13)	-0.04
C(13)-C(12)	1.45	C(1)-C(6)-H(10)	118	C(14)	-0.04
C(14)-C(13)	1.46	C(13)-C(14)-C(1)	118	H(15)	0.06
H(15)-C(12)	1.09	C(17)-C(14)-C(1)	123	H(16)	0.06
H(16)-C(11)	1.09	C(1)-C(2)-C(12)	119	C(17)	-0.02
C(17)-C(18)	1.44	C(20)-C(13)-C(12)	123	C(18)	-0.04
C(17)-C(14)	1.39	C(2)-C(12)-C(13)	122	C(19)	-0.04
C(18)-C(19)	1.45	C(17)-C(14)-C(13)	119	C(20)	-0.02
C(19)-C(20)	1.44	C(12)-C(13)-C(14)	118	H(21)	0.06
C(20)-C(13)	1.39	C(18)-C(17)-C(14)	122	H(22)	0.06
H(21)-C(17)	1.09	C(2)-C(12)-H(15)	120	C(23)	-0.02
H(22)-C(20)	1.09	C(14)-C(11)-H(16)	118	C(24)	-0.04
C(23)-C(24)	1.41	C(19)-C(18)-C(17)	119	C(25)	-0.04
C(23)-C(18)	1.41	C(23)-C(18)-C(17)	123	C(26)	-0.02
C(24)-C(25)	1.45	C(20)-C(19)-C(18)	119	H(27)	0.06
C(25)-C(26)	1.41	C(24)-C(23)-C(18)	122	H(28)	0.06
C(26)-C(19)	1.41	C(13)-C(20)-C(19)	122	C(29)	-0.02
H(27)-C(26)	1.09	C(23)-C(18)-C(19)	119	C(30)	-0.02
H(28)-C(23)	1.09	C(14)-C(13)-C(20)	119	C(31)	-0.04
C(29)-C(32)	1.39	C(26)-C(19)-C(20)	123	C(32)	-0.04
C(29)-C(24)	1.44	C(18)-C(17)-H(21)	118	H(33)	0.06
C(30)-C(25)	1.44	C(13)-C(20)-H(22)	120	H(34)	0.06
C(31)-C(30)	1.39	C(25)-C(24)-C(23)	119	C(35)	-0.02
C(32)-C(31)	1.46	C(29)-C(24)-C(23)	123	C(36)	-0.04
H(33)-C(29)	1.09	C(26)-C(25)-C(24)	119	C(37)	-0.02
H(34)-C(30)	1.09	C(32)-C(29)-C(24)	122	C(38)	-0.04
C(35)-C(31)	1.45	C(19)-C(26)-C(25)	122	H(39)	0.06
C(36)-C(35)	1.38	C(29)-C(24)-C(25)	118	H(40)	0.06
C(37)-C(38)	1.38	C(18)-C(19)-C(26)	119	C(41)	-0.04
C(37)-C(32)	1.45	C(30)-C(25)-C(26)	123	C(42)	-0.06
C(38)-C(36)	1.47	C(19)-C(26)-H(27)	119	C(43)	-0.06
H(39)-C(37)	1.09	C(24)-C(23)-H(28)	119	C(44)	-0.04
H(40)-C(35)	1.09	C(31)-C(32)-C(29)	119	H(45)	0.06
C(41)-C(42)	1.36	C(37)-C(32)-C(29)	123	H(46)	0.06
C(41)-C(38)	1.46	C(24)-C(25)-C(30)	118	H(47)	0.06
C(42)-C(43)	1.45	C(35)-C(31)-C(30)	123	H(48)	0.06
C(43)-C(44)	1.36	C(25)-C(30)-C(31)	122		
C(44)-C(36)	1.46	C(37)-C(32)-C(31)	118		
H(45)-C(44)	1.09	C(30)-C(31)-C(32)	119		
H(46)-C(43)	1.09	C(38)-C(37)-C(32)	122		
H(47)-C(42)	1.09	C(32)-C(29)-H(33)	120		
H(48)-C(41)	1.09	C(25)-C(30)-H(34)	118		
		C(32)-C(31)-C(35)	118		
		C(44)-C(36)-C(35)	123		
		C(31)-C(35)-C(36)	122		
		C(41)-C(38)-C(36)	118		
		C(36)-C(38)-C(37)	119		
		C(41)-C(38)-C(37)	123		

		C(35)-C(36)-C(38)	119		
		C(42)-C(41)-C(38)	122		
		C(38)-C(37)-H(39)	120		
		C(31)-C(35)-H(40)	117		
		C(43)-C(42)-C(41)	121		
		C(44)-C(43)-C(42)	121		
		C(36)-C(44)-C(43)	122		
		C(38)-C(36)-C(44)	118		
		C(36)-C(44)-H(45)	118		
		C(44)-C(43)-H(46)	121		
		C(43)-C(42)-H(47)	118		
		C(42)-C(41)-H(48)	120		

**Таблица 3 - Общая энергия( $E_0$ ), электронная энергия ( $E_{эл}$ ), максимальный заряд на атоме водорода ( $q_{max}^{H^+}$ ), универсальный показатель кислотности ( $pK_a$ ) молекул гексацена, гептацена**

№	Молекулы	$E_0$ кДж/моль	$q_{max}^{H^+}$	$pK_a$
1	гексацена	-342148	+0.06	33
2	гексацена	-394138	+0.06	33

Таким образом, нами впервые выполнен квантово-химический расчет молекул гексацена, гептацена методом MNDO. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этих соединения. Теоретически оценена их кислотная сила  $pK_a=33$ . Установлено, что молекулы этих графенов обладают одинаковой кислотной силой и относится к классу очень слабых Н-кислот ( $pK_a > 14$ ).

### Литература

1. K. S. Novoselov, et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, Science 306, 666 (2004); DOI:10.1126/science.1102896
2. <http://ru.wikipedia.org/>
3. Бабкин В.А., Трифонов В.В., Лебедев Н.Г., Дмитриев В.Ю., Андреев Д.С., Стоянов О.В., Заиков Г.Е. Квантово-химический расчет нафталина и антрацена методом MNDO в приближении линейной молекулярной модели графена. г. Казань. Вестник Казанского технологического университета. 2013г., Т16, №7, с.7-9.
4. Бабкин В.А., Трифонов В.В., Лебедев Н.Г., Дмитриев В.Ю., Андреев Д.С., Стоянов О.В., Заиков Г.Е. Квантово-химический расчет тетрацена и пентацена методом MNDO в приближении линейной молекулярной модели графена. г. Казань. Вестник Казанского технологического университета. 2013г., Т16, №7, с.16-18.
5. M.W.Shmidt, K.K.Baldrosge, J.A. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Ensh, S.Koseki, N.Matsunaga., K.A. Nguyen, S. J. SU, and others. J. Comput. Chem.14, 1347-1363, (1993).
6. B.M. Bode and M.S. Gordon J. Mol. Graphics Mod., 16, 1998, 133-138.
7. V.A. Babkin, R.G. Fedunov, K.S. Minsker and others. Oxidation communication, 2002, №1, 25, 21-47.
8. V.A. Babkin and others/ Oxidation communication, 21, №4, 1998, pp 454-460.
9. В.А. Бабкин, В.Ю. Дмитриев, Г.Е. Заиков. Квантово-химический расчет молекулы мономера катионной полимеризации гексен-1 методом MNDO. В сборнике научных статей: Квантово-химический расчет уникальных молекулярных систем. Т.1 –Волгоград: изд-во ВолГУ, 2010 г., с 93-95.
10. 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 Вол-

- ГУ, 2010 г., с 95-97.
11. 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.
  12. 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.
  13. 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.
  14. 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.
  15. 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.
  16. 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.
  17. 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.
  18. В.А. Бабкин, Д.С. Андреев. Квантово-химический расчет молекулы 2-этилбутена-1 методом MNDO. В сборнике научных статей: Квантово-химический расчет уникальных молекулярных систем. Т.1 –Волгоград: изд-во ВолГУ, 2010 г., с.183-185.

---

© **В. А. Бабкин** - д-р хим. наук, проф. нач. научн. отдела Себряковского филиала Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета, [Vabkin\\_v.a@mail.ru](mailto:Vabkin_v.a@mail.ru); **В. В. Трифонов** – студ. того же вуза, [dr.t2v@mail.ru](mailto:dr.t2v@mail.ru); **В. Ю. Дмитриев** – асп. Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета, [dmitriev1987@mail.ru](mailto:dmitriev1987@mail.ru); **Г. Е. Заиков** - д-р хим. наук, проф. каф. технологии пластических масс КНИТУ; **Д. С. Андреев** – студ. Себряковского филиала Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета, [power\\_words@mail.ru](mailto:power_words@mail.ru).