

В. А. Бабкин, А. В. Игнатов, М. Н. Гулюкин,
А. С. Белоусов, А. Н. Игнатов, О. В. Стоянов, Г. Е. Заиков

ЭЛЕКТРОННОЕ И ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ 3,5-ДИ(ЦИКЛО-ТРИАЛЮМОКСАНДИОЛ) ТЕТРААЛЮМОКСАНТЕТРАОЛА-1,1,7,7 И 1,7-ДИ(ЦИКЛО-ТРИАЛЮМОКСАНДИОЛ)ТЕТРААЛЮМОКСАНТЕТРАОЛА-1,3,5,7

Ключевые слова: квантово-химический расчет, метод AM1, 3,5-ди(цикло-триалюмоксандиол) тетраалюмоксантетраол-1,1,7,7, 1,7-ди(цикло-триалюмоксандиол)тетраалюмоксантетраол-1,3,5,7, кислотная сила.

Впервые выполнен квантово-химический расчет молекул 3,5-ди(цикло-триалюмоксандиол) тетраалюмоксантетраол-1,1,7,7 и 1,7-ди(цикло-триалюмоксандиол)тетраалюмоксантетраол-1,3,5,7 методом AM1 с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этих соединений. Теоретически оценена их кислотная сила. Установлено, что молекулы 3,5-ди(цикло-триалюмоксандиол) тетраалюмоксантетраол-1,1,7,7 и 1,7-ди(цикло-триалюмоксандиол)тетраалюмоксантетраол-1,3,5,7 относятся к классу слабых кислот ($11 < pK_a < 14$).

Keywords: quantum chemical calculation, method AM1, 3,5-di(cyclo-trialyumoxandiol) tetraalumoxantetraol-1,1,7,7, 1,7-di(cyclo-trialyumoxandiol) tetraalumoxantetraol-1,3,5,7, acid strength.

For the first time it is executed quantum chemical calculation of the molecules of 3,5-di(cyclo-trialyumoxandiol) tetraalumoxantetraol-1,1,7,7 and 1,7-di(cyclo-trialyumoxandiol)tetraalumoxantetraol-1,3,5,7 by AM1 method with optimization of geometry on all parameters. The optimized geometrical and electronic structures of these connections are received. Acid forces of 3,5-di(cyclo-trialyumoxandiol) tetraalumoxantetraol-1,1,7,7 and 1,7-di(cyclo-trialyumoxandiol) tetraalumoxantetraol-1,3,5,7 are theoretically appreciated. It is established that the molecules are related to class of weak H-acids.

Введение

Оксидные оптические стёкла типа «лёгкий крон», «тяжёлый флинт», линзы Френеля и др. представляют химические соединения весьма сложного стехиометрического состава [1]. В связи с этим, знание даже фрагментов строения этих соединений представляет несомненный интерес. Такими фрагментами, входящими в состав, например, «лёгкого крона», могут быть молекулы 3,5-ди(цикло-триалюмоксандиол) тетраалюмоксантетраол-1,1,7,7 и 1,7-ди(цикло-триалюмоксандиол)тетраалюмоксантетраол-1,3,5,7. До настоящего времени квантово-химические расчёты этих молекул не проводились. Наибольший интерес представляет расчёт этих молекул методом AM1, в связи с тем, что в состав оптического стекла типа ЛК-1 («лёгкий крон», «тяжёлый флинт» и др.) входит калий, который параметризован в пакете программ GAMESS только в этом методе [2].

В связи с этим, целью настоящей работы является квантово-химический расчет молекул 3,5-ди(цикло-триалюмоксандиол) тетраалюмоксантетраол-1,1,7,7 и 1,7-ди(циклотриалюмоксандиол)тетраалюмоксантетраол-1,3,5,7 методом AM1 с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом, встроенным в PC GAMESS [2], в приближении изолированной молекулы в газовой фазе в рамках молекулярной модели и теоретическая оценка их кислотной силы. Для визуального представления моделей молекул использовалась известная программа MacMolPlt [3].

Результаты расчетов

Оптимизированное геометрическое и электронное строение, общая энергия и электронная энергия молекул 3,5-ди(цикло-триалюмоксандиол)

тетраалюмоксантетраол-1,1,7,7 и 1,7-ди(цикло-триалюмоксандиол)тетраалюмоксантетраол-1,3,5,7 получены методом AM1 и показаны на рис.1-2 и в табл.1.

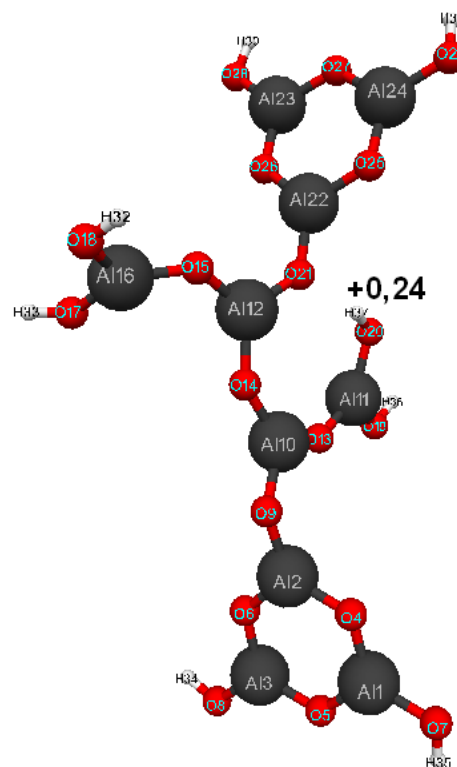


Рис. 1 - Геометрическое и электронное строение молекулы 3,5-ди(цикло-триалюмоксандиол) тетраалюмоксантетраол-1,1,7,7 ($E_0 = -648590$ кДж/моль, $E_{эл} = -3361638$ кДж/моль)

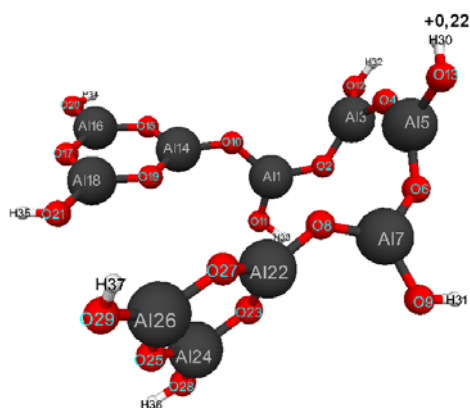


Рис. 2 - Геометрическое и электронное строение молекулы 1,7-ди(циклотриалюмо-ксандиол)тетра-алюмоксантетраол-1,3,5,7 ($E_0 = -648598$ кДж/моль, $E_{эл} = -3486459$ кДж/моль)

Таблица 1 - Общая энергия (E_0), электронная энергия ($E_{эл}$), максимальный заряд на атоме водорода (q_{max}^{H+}) и универсальный показатель кислотности (pKa) молекул

Мономер	$-E_0$ (кДж/моль)	$-E_{эл}$ (кДж/моль)	q_{max}^{H+}	pKa
3,5-ди(цикло-триалюмоксандиол)тетраалюмоксантетраол-1,1,7,7	-648590	-3361638	+0,24	10.6
1,7-ди(цикло-триалюмоксандиол)тетраалюмоксантетраол-1,3,5,7	-648598	-3486459	+0,22	13.6

Длины связей Al-O в обеих моделях находятся в диапазоне 1,69Å-1,72Å. Длины связей O-H равны 0,95Å-0,96Å. Другие связи в настоящих моделях отсутствуют. Валентные углы Al-O-Al в модели 3,5-ди(циклотриалюмоксандиол)тетраалюмоксантетраол-1,1,7,7 находятся в диапазоне 123°-141°, O-Al-O находятся в интервале 117°-124°, а Al-O-H – в 112°-115°. Для модели 1,7-ди(циклотриалюмоксандиол)тетраалюмоксантетраол-1,3,5,7 Al-O-Al, O-Al-O и Al-O-H находятся в интервалах, соответственно, 132°-138°, 117°-123° и 111°-113°.

Применяя известную формулу $pKa=47.74-$

$154.949 q_{max}^{H+} [4-6]$ ($q_{max}^{H+} = +0,24$ и $+0,22$ - максимальные заряды на атомах водорода, pKa - универсальный показатель кислотности см. табл.1-3, находим значения кислотной силы равные pKa = 10.6 и 13.6 соответственно.

Таким образом, нами впервые выполнен квантово-химический расчет молекул 3,5-ди(циклотриалюмоксандиол)тетраалюмоксантетраол-1,1,7,7 и 1,7-ди(цикло-триалюмоксандиол)тетраалюмоксантетраол-1,3,5,7 методом AM1. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этих соединений. Теоретически оценены их кислотные силы pKa = 10.6 и 13.6 соответственно.

Установлено, что 3,5-ди(циклотриалюмоксандиол)тетраалюмоксантетраол-1,1,7,7 и 1,7-ди(цикло-триалюмоксандиол)тетраалюмоксантетраол-1,3,5,7 относятся к классу слабых Н-кислот ($11 < pKa < 14$).

Литература

1. Химическая энциклопедия, Т.4. Научное изд. «Большая Российская энциклопедия», -М. 1995. -с. 423.
2. M.W.Schmidt, K.K.Baldrosge, J.A. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Enseh, S.Koseki, N.Matsvnaga., K.A. Nguyen, S. J. SU, and anothers. J. Comput. Chem.14, 1347-1363, (1993).
3. B.M. Bode and M.S. Gordon J. Mol. Graphics Mod., 16, 1998, 133-138.
4. Бабкин В. А., Андреев Д. С., Фомичев В. Т., Заиков Г. Е., Мухамедзянова Э. Р. / О корреляционной зависимости универсального показателя кислотности с максимальным зарядом на атоме водорода Н-кислот. Метод AM1. г. Казань. Вестник Казанского технологического университета. 2012г., №10, с. 15-19
5. Бабкин В.А., Игнатов А.В., Барановский Н.А., Петров А.С., Стоянов О.В., Заиков Г.Е., Белоусов А.С. Квантово-химическое моделирование молекул п-метилстирола и п-трет-бутилстирола методом AM1 г. Казань. Вестник Казанского технологического университета. 2013г., Т16, №13, с.113-115.
6. Бабкин В.А., Игнатов А.В., Авраменко А.И., Козлов А.А., Заиков Г.Е. Квантово-химическое моделирование молекул цикlopentadiена и 2,3-диметилциклопентадиена методом AM1. г.Казань. Вестник Казанского технологического университета. 2013г., Т16, №14, с 33-35

© В. А. Бабкин - д-р хим. наук, проф. нач. научн. отдела Себряковского филиала Волгоградского госуд. архитектурно-строительного ун-та, Babkin_v.a@mail.ru; А. В. Игнатов – студ. гр. С-31д того же вуза, bartsimpson35@yandex.ru; М. Н. Гулюкин – сотр. Лыткаринского завода оптического стекла, Московская область, referent@lzos.ru; А. С. Белоусов – сотр. Лыткаринского завода оптического стекла, Московская область; А. Н. Игнатов – сотр. Лыткаринского завода оптического стекла, Московская область; О. В. Стоянов - д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии пластических масс КНИТУ, stoyanov@mail.ru; Г. Е. Заиков - д-р хим. наук, проф. той же кафедры, gezaikov@yahoo.com.