

В. А. Бабкин, В. В. Трифонов, В. Ю. Дмитриев, Д. С. Андреев,
Е. С. Титова, Г. Е. Заиков, О. В. Стоянов

КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ОКТАЦЕНА, НАНОЦЕНА В РАМКАХ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МОДЕЛИ ГРАФЕНА

Ключевые слова: квантово-химический расчет, метод MNDO, октацен, наноцен, кислотная сила.

Впервые выполнен квантово-химический расчет молекул октацена, наноцена 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, octacene, nanocene, acid strength.

For the first time it is executed quantum chemical calculation of a molecule of octacene, nanocene 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).

Квантовохимический расчет молекул ряда линейных гексогонов в рамках молекулярных моделей графенов, открытых Геймом и Новоселовым в 2004г [1-2], состоящих из 1,2,3,4,5,6 циклов был выполнен в работах [3-5], методом MNDO. Для установления различных закономерностей в зависимости от количества гексогонов логично выполнить квантовохимические расчеты этим же методом моделей состоящих из 8,9 циклов т.е. октацена, наноцена и более.

В связи с этим целью настоящей работы является квантово-химический расчет молекул октацена, наноцена в рамках молекулярных моделей графенов методом MNDO с оптимизацией геометрии по всем параметрам градиентным методом встроенным в PC GAMESS[6], в приближении изолированной молекулы в газовой фазе и теоретическая оценка их кислотной силы. Для визуального представления модели молекулы использовалась известная программа MacMolPlt[7].

Результаты расчетов и дискуссия

Оптимизированное геометрическое и электронное строение, общая энергия и электронная энергия молекул октацена, наноцена получено методом MNDO и показано на рис.1,2 и в табл.1-3. Применяя формулу [8-9] $pK_a=42.11-147.18q_{\max}^{H^+}$ (где $q_{\max}^{H^+} = +0.06$ - максимальный заряд на атоме водорода, pK_a - универсальный показатель кислотности), с успехом используемую, например в работах [10-19], находим значение кислотной силы этих соединений $pK_a=33$. Необходимо отметить, что с увеличением количества гексогонов от 1 до 8 количество одинарных углеродных связей возросло с 6 до 17, полуторных с 6 до 20, а количество двойных связей во всех моделях не изменяется и равно 4 [3-5].

Таким образом, нами впервые выполнен квантово-химический расчет молекул октацена, наноцена в рамках молекулярной модели графенов методом MNDO. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этих соединений. Теоретически оценена их кислотная

сила $pK_a=33$. Установлено, что молекулы этих графенов обладают одинаковой кислотной силой и относятся к классу очень слабых Н-кислот ($pK_a>14$). При этом увеличение количества гексогонов в ряду изучаемых линейных графенов [3-5] не меняет их кислотную силу.

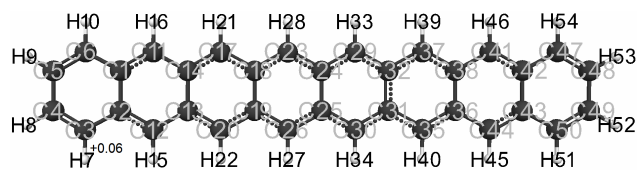


Рис. 1 - Геометрическое и электронное строение молекулы октацена.

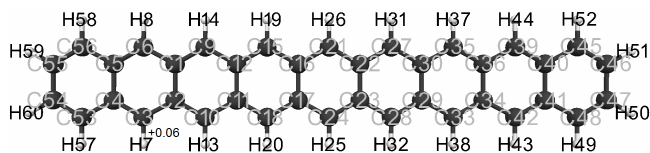
($E_0 = -446127$ кДж/моль, $E_{el} = -3645295$ кДж/моль)

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

Длины связей	Р,А	Валентные углы	Град	Атом	Заряды на атомах молекулы
1	2	3	4	5	6
C(1)-C(2)	1.47	C(3)-C(2)-C(1)	118	C(1)	-0.04
C(2)-C(3)	1.47	C(14)-C(11)-C(1)	123	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)	1.47	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(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)	1.44	C(20)-C(13)-C(12)	123	C(18)	-0.04
C(17)-C(14)	1.39	C(2)-C(12)-C(13)	123	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)	117	C(24)	-0.04
C(23)-C(24)	1.43	C(19)-C(18)-C(17)	118	C(25)	-0.04
C(23)-C(18)	1.40	C(23)-C(18)-C(17)	123	C(26)	-0.02

Окончание табл. 1

1	2	3	4	5	6
C(24)-C(25)	1.45	C(20)-C(19)-C(18)	118	H(27)	0.06
C(25)-C(26)	1.43	C(24)-C(23)-C(18)	122	H(28)	0.06
C(26)-C(19)	1.40	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)	1.40	C(26)-C(19)-C(20)	123	C(32)	-0.04
C(29)-C(24)	1.42	C(18)-C(17)-H(21)	118	H(33)	0.06
C(30)-C(25)	1.42	C(13)-C(20)-H(22)	120	H(34)	0.06
C(31)-C(30)	1.40	C(25)-C(24)-C(23)	119	C(35)	-0.02
C(32)-C(31)	1.45	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)	1.44	C(19)-C(26)-C(25)	122	H(39)	0.06
C(36)-C(35)	1.39	C(29)-C(24)-C(25)	119	H(40)	0.06
C(37)-C(38)	1.39	C(18)-C(19)-C(26)	119	C(41)	-0.02
C(37)-C(32)	1.44	C(30)-C(25)-C(26)	123	C(42)	-0.04
C(38)-C(36)	1.46	C(19)-C(26)-H(27)	119	C(43)	-0.04
H(39)-C(37)	1.09	C(24)-C(23)-H(28)	118	C(44)	-0.02
H(40)-C(35)	1.09	C(31)-C(32)-C(29)	119	H(45)	0.06
C(41)-C(42)	1.38	C(37)-C(32)-C(29)	123	H(46)	0.06
C(41)-C(38)	1.45	C(24)-C(25)-C(30)	119	C(47)	-0.04
C(42)-C(43)	1.47	C(35)-C(31)-C(30)	123	C(48)	-0.06
C(43)-C(44)	1.38	C(25)-C(30)-C(31)	122	C(49)	-0.06
C(44)-C(36)	1.45	C(37)-C(32)-C(31)	118	C(50)	-0.04
H(45)-C(44)	1.09	C(30)-C(31)-C(32)	119	H(51)	0.06
H(46)-C(41)	1.09	C(38)-C(37)-C(32)	122	H(52)	0.06
C(47)-C(48)	1.36	C(32)-C(29)-H(33)	119	H(53)	0.06
C(47)-C(42)	1.47	C(25)-C(30)-H(34)	118	H(54)	0.06
C(48)-C(49)	1.45	C(32)-C(31)-C(35)	118		
C(49)-C(50)	1.36	C(44)-C(36)-C(35)	123		
C(50)-C(43)	1.47	C(31)-C(35)-C(36)	122		
H(51)-C(50)	1.09	C(41)-C(38)-C(36)	118		
H(52)-C(49)	1.09	C(36)-C(38)-C(37)	119		
H(53)-C(48)	1.09	C(41)-C(38)-C(37)	123		
H(54)-C(47)	1.09	C(35)-C(36)-C(38)	119		
		C(42)-C(41)-C(38)	123		
		C(38)-C(37)-H(39)	120		
		C(31)-C(35)-H(40)	118		
		C(43)-C(42)-C(41)	119		
		C(47)-C(42)-C(41)	121		
		C(44)-C(43)-C(42)	119		
		C(48)-C(47)-C(42)	122		
		C(36)-C(44)-C(43)	123		
		C(47)-C(42)-C(43)	118		
		C(38)-C(36)-C(44)	118		
		C(50)-C(43)-C(44)	123		
		C(36)-C(44)-H(45)	117		
		C(42)-C(41)-H(46)	120		
		C(49)-C(48)-C(47)	121		
		C(50)-C(49)-C(48)	121		
		C(43)-C(50)-C(49)	122		
		C(42)-C(43)-C(50)	118		
		C(43)-C(50)-H(51)	118		
		C(50)-C(49)-H(52)	121		
		C(49)-C(48)-H(53)	118		
		C(48)-C(47)-H(54)	120		



Окончание табл. 2

1	2	3	4	5	6
		C(48)-C(47)-C(46)	121		
		C(41)-C(48)-C(47)	122		
		C(40)-C(41)-C(48)	118		
		C(41)-C(48)-H(49)	118		
		C(48)-C(47)-H(50)	121		
		C(47)-C(46)-H(51)	118		
		C(46)-C(45)-H(52)	120		
		C(55)-C(54)-C(53)	121		
		C(3)-C(4)-C(53)	123		
		C(56)-C(55)-C(54)	121		
		C(5)-C(56)-C(55)	122		
		C(4)-C(5)-C(56)	118		
		C(6)-C(5)-C(56)	123		
		C(54)-C(53)-H(57)	120		
		C(5)-C(56)-H(58)	118		
		C(56)-C(55)-H(59)	121		
		C(55)-C(54)-H(60)	118		

Таблица 3 - Общая энергия(E_0), электронная энергия ($E_{эл}$), максимальный заряд на атоме водорода ($q_{\max}^{H+}$), универсальный показатель кислотности (pKa) молекул октацена, наноцена

Молекулы	$-E_0$ кДж/моль	$q_{\max}^{H+}$	pKa
Октацена	-446127	+0.06	33
Наноцена	-498116	+0.06	33

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. Бабкин В.А., Трифонов В.В., Дмитриев В.Ю., Заиков Г.Е. Квантовохимический расчет гексацена и гептацена в рамках молекулярной модели графена. г.Казань. Вестник Казанского технологического университета. 2013г., Т.16, №24, с.7-11
6. 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, and anothers. J. Comput. Chem.14, 1347-1363, (1993).
7. B.M. Bode and M.S. Gordon J. Mol. Graphics Mod., 16, 1998, 133-138.
8. V.A. Babkin, R.G. Fedunov, K.S. Minsker and anothers.

Oxidation communication, 2002, №1, 25, 21-47.

9. V.A. Babkin and others/ Oxidation communication, 21, №4, 1998, pp 454-460.
10. 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.
11. 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, 2010г., с 95-97.
12. 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.
13. 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.
14. 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.
15. 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.
16. 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.
17. 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.
18. 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.
19. 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, 2010г.,с.183-185.

© В. А. Бабкин - д-р хим. наук, проф. нач. научн. отдела Себряковского филиала Волгоградского госуд. архитектурно-строительного ун-та, Babkin_v.a@mail.ru; В. В. Трифонов – студ. гр. ИСТ-31д того же вуза, dr.t2v@mail.ru; В. Ю. Дмитриев – асп. того же вуза, dmitriev1987@mail.ru; Д. С. Андреев – асп. того же вуза, power_words@mail.ru; Е. С. Титова - д.х.н. доц. каф. органической химии Волгоградского госуд. технич. ун-та, titova0512@rambler.ru; Г. Е. Заиков - д-р, хим. наук, проф. Института биохимической физики РАН, chembio@sky.chph.ras.ru; О. В. Стоянов - д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии пластических масс КНИТУ, stoyanov@mail.ru.