

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

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЁТ

МОЛЕКУЛ НЕКОТОРЫХ ТЕТРАЦИКЛОАЛЮМОКСАНТРИОЛОВ МЕТОДОМ MNDO

Ключевые слова: квантово-химический расчет, метод MNDO, кислотная сила, 1-(тетрациклоалюмоксантриол)диалюмоксантриол, 1-(тетрациклоалюмоксантриол),2-оксинатрий, 1-(тетрациклоалюмоксантриол), 1-оксинатрий.

Впервые выполнен квантово-химический расчет некоторых молекул тетрациклоалюмоксантриолов (1-(тетрациклоалюмоксантриол)диалюмоксантриол; 1-(тетрациклоалюмоксантриол),2-оксинатрий и 1-(тетрациклоалюмоксантриол),1-оксинатрий) методом MNDO с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этих соединений. Теоретически оценена их кислотная сила ($pK_a = 14-16$). Установлено, что изученные молекулы тетрациклоалюмоксантриолов относятся к классу очень слабых кислот ($pK_a < 14$).

Keywords: quantumchemical calculation, method MNDO, acid strength, 1-(tetracycloalumoxantriol)dialumoxantriol; 1-(tetracycloalumoxantriol),2-oxisodiumdialumoxandiol, 1-(tetracycloalumoxantriol),1-oxisodiumdialumoxandiol.

For the first time it is executed quantum chemical calculation of some tetracycloalumoxantriol molecules (1-(tetracycloalumoxantriol)dialumoxantriol; 1-(tetracycloalumoxantriol),2-oxisodiumdialumoxandiol and 1-(tetracycloalumoxantriol),1-oxisodiumdialumoxandiol) by method MNDO with optimization of geometry on all parameters. The optimized geometrical and electronic structures of these connections are received. Acid forces of these tetracycloalumoxantriols are theoretically appreciated. It is established, than it to relate to a class of weak H-acids ($pK_a < 14$, where pK_a -universal index of acidity).

Цель и методическая часть работы

Целью настоящей работы является квантово-химический расчет молекул (1-(тетрациклоалюмоксантриол)диалюмоксантриол; 1-(тетрациклоалюмоксантриол),2-оксинатрий и 1-(тетрациклоалюмоксантриол),1-оксинатрий) методом MNDO в рамках молекулярной модели с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом, встроенным в PC GAMESS [2], в приближении изолированной молекулы в газовой фазе и теоретическая оценка их кислотной силы. Данные соединения могут являться фрагментами классических моделей оптического стекла, таких как «лёгкий крон», «тяжёлый флинт» и др., как в рамках полимерной модели Менделеева, так и в рамках современных тетраэдрических моделей [1]. Для визуального представления моделей молекул использовалась известная программа MacMolPlt [3].

Результаты расчетов

Оптимизированное геометрическое и электронное строение, общая энергия и электронная энергия молекул тетрациклоалюмоксантриолов получены методом MNDO и показаны на рис. 1-3 и в табл. 1-4. Применяя известную формулу $pK_a = 42.11 - 147.18q_{\max}^{H^+}$ [4] ($q_{\max}^{H^+} = +0.18-0.19$ - максимальный заряд на атоме водорода, pK_a - универсальный показатель кислотности, см. табл.1), которая с успехом используется, например, в работах [5-7], находим значение кислотной силы, равное $pK_a = 14-16$.

Таким образом, нами впервые выполнен квантово-химический расчет молекул 1-(тетрациклоалюмоксантриол)диалюмоксантриол; 1-(тетрациклоалюмоксантриол),2-оксинатрий и 1-(тетрациклоалюмоксантриол),1-оксинатрий методом

(тетрациклоалюмоксантриол),1-оксинатрий методом MNDO. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этих соединений. Теоретически оценена их кислотная сила $pK_a = 14-16$.

Установлено, что тетрациклоалюмоксантриолы обладают одинаковой кислотной силой, и относятся к классу очень слабых Н-кислот ($pK_a > 14$).

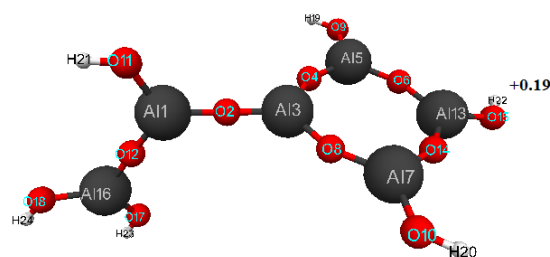


Рис. 1 - Геометрическое и электронное строение молекулы 1-(тетрациклоалюмоксантриол)диалюмоксантриол.

($E_0 = -411374$ кДж/моль, $E_{эл} = -1712476$ кДж/моль)

Таблица 1 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы 1-(тетрациклоалюмоксантриол)-диалюмоксантриол

Длины связей	R, Å	Валентные углы	Град
1	2	3	4
O(2)-AL(1)	1.63	AL(1)-O(2)-AL(3)	177
AL(3)-O(2)	1.63	O(2)-AL(3)-O(4)	122
O(4)-AL(3)	1.65	AL(3)-O(4)-AL(5)	152
AL(5)-O(4)	1.64	O(4)-AL(5)-O(6)	118
O(6)-AL(5)	1.64	AL(13)-O(14)-AL(7)	152
AL(7)-O(14)	1.65	O(14)-AL(7)-O(8)	117
O(8)-AL(7)	1.64	O(4)-AL(5)-O(9)	122

Окончание табл.1

1	2	3	4
O(9)-AL(5)	1.68	O(14)-AL(7)-O(10)	121
O(10)-AL(7)	1.67	O(2)-AL(1)-O(11)	119
O(11)-AL(1)	1.68	O(2)-AL(1)-O(12)	122
O(12)-AL(1)	1.64	AL(5)-O(6)-AL(13)	153
AL(13)-O(6)	1.65	O(6)-AL(13)-O(14)	117
O(14)-AL(13)	1.64	O(6)-AL(13)-O(15)	122
O(15)-AL(13)	1.67	AL(1)-O(12)-AL(16)	178
AL(16)-O(12)	1.62	O(12)-AL(16)-O(17)	120
O(17)-AL(16)	1.68	O(12)-AL(16)-O(18)	119
O(18)-AL(16)	1.68	AL(5)-O(9)-H(19)	122
H(19)-O(9)	0.93	AL(7)-O(10)-H(20)	122
H(20)-O(10)	0.93	AL(1)-O(11)-H(21)	123
H(21)-O(11)	0.93	AL(13)-O(15)-H(22)	122
H(22)-O(15)	0.93	AL(16)-O(17)-H(23)	124
H(23)-O(17)	0.93	AL(16)-O(18)-H(24)	124
H(24)-O(18)	0.93		

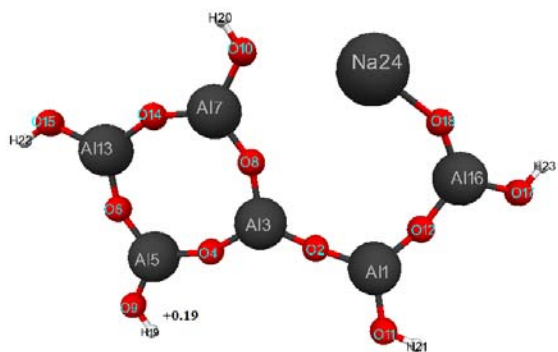


Рис. 2 - Геометрическое и электронное строение молекулы 1-(тетрациклоалюмоксантриол),2-оксинатрий.

(E₀= -410356 кДж/моль, E_{эл}= -1725664 кДж/моль)

Таблица 2 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы 1-(тетрациклоалюмоксантриол),2-оксинатрий

Длины связей	R, Å	Валентные углы	Град
O(2)-AL(1)	1.65	AL(1)-O(2)-AL(3)	174
AL(3)-O(2)	1.61	O(2)-AL(3)-O(4)	125
O(4)-AL(3)	1.65	AL(3)-O(4)-AL(5)	156
AL(5)-O(4)	1.64	O(4)-AL(5)-O(6)	117
O(6)-AL(5)	1.65	O(6)-AL(13)-AL(7)	102
AL(7)-AL(13)	3.18	AL(13)-AL(7)-O(8)	106
O(8)-AL(7)	1.63	O(4)-AL(5)-O(9)	123
O(9)-AL(5)	1.67	AL(13)-AL(7)-O(10)	136
O(10)-AL(7)	1.69	O(2)-AL(1)-O(11)	117
O(11)-AL(1)	1.69	O(2)-AL(1)-O(12)	121
O(12)-AL(1)	1.61	AL(5)-O(6)-AL(13)	153
AL(13)-O(6)	1.64	AL(13)-AL(7)-O(14)	15
O(14)-AL(7)	1.64	O(6)-AL(13)-O(15)	123
O(15)-AL(13)	1.67	AL(1)-O(12)-AL(16)	167
AL(16)-O(12)	1.67	O(12)-AL(16)-O(17)	113
O(17)-AL(16)	1.71	O(12)-AL(16)-O(18)	121
O(18)-AL(16)	1.59	AL(5)-O(9)-H(19)	122
H(19)-O(9)	0.93	AL(7)-O(10)-H(20)	120
H(20)-O(10)	0.93	AL(1)-O(11)-H(21)	121
H(21)-O(11)	0.93	AL(13)-O(15)-H(22)	122
H(22)-O(15)	0.93	AL(16)-O(17)-H(23)	117
H(23)-O(17)	0.93	AL(16)-O(18)-NA(24)	149
NA(24)-O(18)	2.23		174

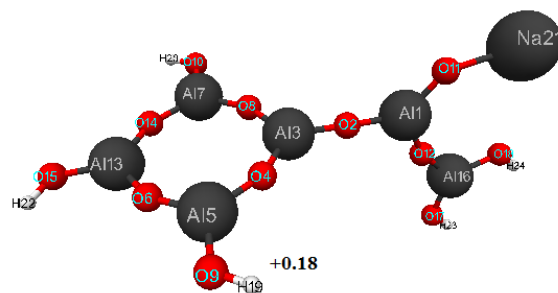


Рис. 3 - Геометрическое и электронное строение молекулы 1-(тетрациклоалюмоксантриол),1-оксинатрий.

(E₀=-410319 кДж/моль, E_{эл}=-1703166 кДж/моль)

Таблица 3 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы 1-(тетрациклоалюмоксантриол),1-оксинатрий

Длины связей	R, Å	Валентные углы	Град
O(2)-AL(1)	1.65	AL(1)-O(2)-AL(3)	178
AL(3)-O(2)	1.61	O(2)-AL(3)-O(4)	123
O(4)-AL(3)	1.66	AL(3)-O(4)-AL(5)	154
AL(5)-O(4)	1.64	O(4)-AL(5)-O(6)	119
O(6)-AL(5)	1.65	AL(13)-O(14)-AL(7)	151
AL(7)-O(14)	1.65	O(14)-AL(7)-O(8)	118
O(8)-AL(7)	1.63	O(4)-AL(5)-O(9)	122
O(9)-AL(5)	1.68	O(14)-AL(7)-O(10)	120
O(10)-AL(7)	1.68	O(2)-AL(1)-O(11)	129
O(11)-AL(1)	1.59	O(2)-AL(1)-O(12)	114
O(12)-AL(1)	1.69	AL(5)-O(6)-AL(13)	151
AL(13)-O(6)	1.65	O(6)-AL(13)-O(14)	118
O(14)-AL(13)	1.64	O(6)-AL(13)-O(15)	121
O(15)-AL(13)	1.68	AL(1)-O(12)-AL(16)	161
AL(16)-O(12)	1.60	O(12)-AL(16)-O(17)	123
O(17)-AL(16)	1.68	O(12)-AL(16)-O(18)	119
O(18)-AL(16)	1.71	AL(5)-O(9)-H(19)	121
H(19)-O(9)	0.93	AL(7)-O(10)-H(20)	121
H(20)-O(10)	0.93	AL(1)-O(11)-NA(21)	136
NA(21)-O(11)	2.21	AL(13)-O(15)-H(22)	122
H(22)-O(15)	0.93	AL(16)-O(17)-H(23)	123
H(23)-O(17)	0.93	AL(16)-O(18)-H(24)	121
H(24)-O(18)	0.93		

Таблица 4 - Общая энергия (E₀), электронная энергия (E_{эл}), максимальный заряд на атоме водорода (q_{max}^{H+}) и универсальный показатель кислотности (pKa) молекул тетрациклоалюмоксантриолов

№	Тетрациклоалюмоксантриол	-E ₀ (кДж/моль)	-E _{эл} (кДж/моль)	q _{max} ^{H+}	pKa
1	1-(тетрациклоалюмоксантриол)диалюмоксантриол	-411374	-1712476	0.19	14
2	1-(тетрациклоалюмоксантриол),2-оксинатрий	-410356	-1725664	0.19	14
3	1-(тетрациклоалюмоксантриол),1-оксинатрий	-410319	-1703166	0.18	16

Литература

1. А.А. Пашенко, А.А. Мясников. и др. Физическая химия силикатов, под ред. Пашенко А. А. -М.: Высш.шк. 1986 г. с.368.
2. Химическая энциклопедия, 1995, Т.4, с. 423.
3. 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).
4. В.М. Bode and M.S. Gordon J. Mol. GraphicsMod., 16, 1998, 133-138
5. V.A. Babkin, R.G. Fedunov, K.S. Minsker and anothers. Oxidation communication, 2002, №1, 25, 21-47
6. V.A. Babkin and others/ Oxidation communication, 21, №4, 1998, pp 454-460.
7. Бабкин В.А., Игнатов А.В., Игнатов А.Н., Гулюкин М.Н., Дмитриев В.Ю., Стоянов О.В., Заиков Г.Е. Квантовохимический расчет некоторых молекул трибортолов. Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16. № 2. С. 15-16.

© **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; **Ю. А. Прочухан** - д.х.н. проф. декан Башкирского госуд. ун-та, dissovet2@rambler.ru; **К. Ю. Прочухан** – канд. хим. наук, доц. каф. ВМС и ОХТ Башкирского госуд. ун-та; – сотр. Лыткаринского завода оптического стекла, Московская область, referent@lzos.ru; **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. Института биохимической физики РАН, chembio@sky.chph.ras.ru.