

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

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2 - \text{CaO}$ В РАМКАХ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МОДЕЛИ

Ключевые слова: квантово-химический расчет, метод PM3, конформер, молекулярная модель, кислотная сила.

Впервые выполнен квантовохимический расчет системы $\text{SiO}_2 - \text{CaO}$, имеющая важное значение при производстве оптического стекла в рамках молекулярной модели методом PM3. Из всевозможных оптимизированных конфигураций и изомеров изучаемой системы выбрана наиболее энергетически выгодная (конформер). Теоретически оценена кислотная сила конформера (pKa-универсальный показатель кислотности равен 5). Показано, что это соединение относится к классу средних Н-кислот ($4.5 < \text{pKa} < 9$).

Keywords: quantum-chemical calculation, method PM3, conformer, molecular model, acid strength.

First quantum-chemical calculation of the $\text{SiO}_2 - \text{CaO}$ system by PM3 method with geometry optimization of all parameters by standard gradient method has been performed. The optimized geometric and electronic structure of this compound has been obtained. Its acid strength (pKa=5) has been theoretically evaluated. We have established that the molecule of hexoprenaline relates to a class of average acids ($4.5 < \text{pKa} < 9$).

Введение

Известная зависимость показателя светопреломления (n_D) от процентного содержания CaO в SiO_2 (η) в долях [1] (см. рис.1) представляет собой корреляционное отношение $n_D = 1.457 + 0.339\eta$ (полученное нами) с весьма высоким коэффициентом корреляции $R_k = 0.99$ двух макропараметров, которые достаточно легко измерить на практике.

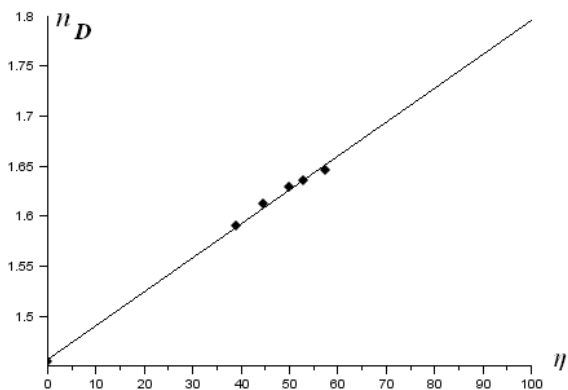


Рис. 1 - Зависимость показателя светопреломления (n_D) от процентного содержания CaO в SiO_2 (в долях)

Установление аналогичных зависимостей n_D от параметров полученных на наноуровне через квантово-химический расчет (например, E_0 (кДж/моль) - общей энергии системы, $D(\text{dB})$ -дипольных моментов, q^A - зарядов на атомах и др.) изучаемой системы $\text{SiO}_2 - \text{CaO}$ представляет несомненный интерес, как с практической точки зрения, например для поиска структур этого же состава, но с $n_D > 1.9$, так и для чисто фундаментальных теорий, которых должны объяснять эти полученные зависимости. Конкретно, для получения таких зависимостей необходимо

выполнить квантово-химический расчет системы $\text{SiO}_2 - \text{CaO}$ различного стехиометрического состава 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6 и т.д.

Цель работы

Целью настоящей работы является квантово-химический расчет системы $\text{SiO}_2 - \text{CaO}$ (стехиометрического состава 1:1) методом PM3, как первого шага в решении вышестоящей задачи. До настоящего времени методом PM3 квантовохимический расчет этой молекулярной системы не выполнялся.

Методическая часть

Для квантово-химических расчетов различных конфигураций и изомеров системы $\text{SiO}_2 - \text{CaO}$ был выбран метод PM3, встроенный в PC GAMESS[2], как специально параметризованный для расчета гипервалентных соединений. Он хорошо воспроизводит геометрию молекул, водородную связь и теплоты образования [3]. Расчет изучаемых систем выполнялся в рамках молекулярной модели с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом, также встроенным в PC GAMESS [2] в приближении изолированной молекулы в газовой фазе в основном состоянии. Общий заряд для всех моделей в соответствии с этим всегда равен 0, а мультиплетность (M) единице, так как все электроны в моделях спарены и в связи с этим суммарный спин равен $S=0$ (поэтому $M=2S+1=1$). Модели изучаемой системы представлялись в рамках молекулярного кластера SiCaO_5H_4 . Для визуального представления моделей молекул использовалась известная программа MacMolPlt [4]. Теоретическая оценка кислотной силы исследуемых молекулярных систем $\text{SiO}_2 - \text{CaO}$ выполнялась по формуле $\text{pKa} = 42.936 - 165.11q_{\text{max}}^{\text{H}^+}$ (где, $q_{\text{max}}^{\text{H}^+}$ - максимальный заряд на атоме водорода, pKa — универсальный показатель кислотности),

полученной авторами по методике, предложенной в [5], и с успехом используемую, например, в [6], но для метода PM3.

Результаты исследований

Всего различных конфигураций и изомеров системы изучено 2934. Оптимизированные и 7 наиболее энергетически выгодных из них, вычисленные методом PM3 квантовохимические параметры представлены на рис.2 и в табл.1., а 8 модель (конформер), обладающая максимальной общей энергией (E_0) (см. табл.1, модель №8) на рис.2.

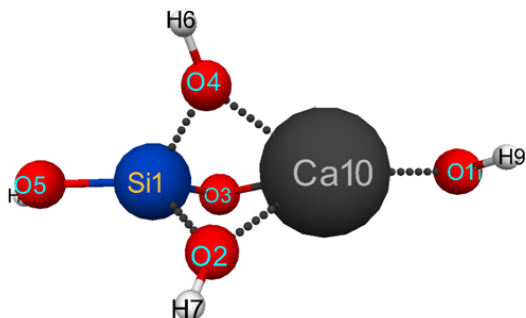


Рис. 2 - Геометрическое и электронное строение конфигурации системы $\text{SiO}_2 - \text{CaO}$ (модель SiCaO_5H_4), обладающей максимальной общей энергией (E_0) (см. табл.1, модель №8)

Таблица 1 - Общая энергия (E_0 , кДж/моль), максимальный заряд на атоме водорода ($q^{\text{H}^+}_{\text{max}}$), универсальный показатель кислотности (pKa), квантово-химический метод (PM3), энергия высшей занятой молекулярной орбитали ($E_{\text{ВЗМО}}$, кДж/моль), энергия низшей свободной молекулярной орбитали ($E_{\text{НСМО}}$, кДж/моль) и энергетическая зона (щель) (E_{Σ} , кДж/моль) наиболее энергетически выгодных конфигураций и изомеров системы $\text{SiO}_2 - \text{CaO}$

№	E_0	$q^{\text{H}^+}_{\text{max}}$	pKa	$E_{\text{ВЗМО}}$	$E_{\text{НСМО}}$	E_{Σ}
1	-157235	0.32	-10	-249	63	312
2	-157188	0.26	0	-36	273	309
3	-157298	0.23	5	-135	73	208
4	-157256	0.26	0	-58	172	230
5	-157248	0.21	8	-71	119	190
6	-157140	0.33	-12	-181	122	303
7	-157125	0.24	3	-69	110	179
8	-157353	0.23	5	-8	44	52

По формуле $\text{pKa} = 42.936 - 165.11q^{\text{H}^+}_{\text{max}}$ [5]) легко определяем значения pKa для всех наиболее энергетически выгодных конформаций, изомеров (см. табл.1) и конформера (модель 8) $\text{pKa} = 5$. Кроме того в табл.1. представлены значения $E_{\text{ВЗМО}}$ и $E_{\text{НСМО}}$, также представляющие интерес для поиска зависимости макропараметров от квантово-химических параметров на наноуровне. При этом

необходимо отметить, что конформер обладает минимальными (по модулю) значениями $E_{\text{ВЗМО}}$, $E_{\text{НСМО}}$ и E_{Σ} .

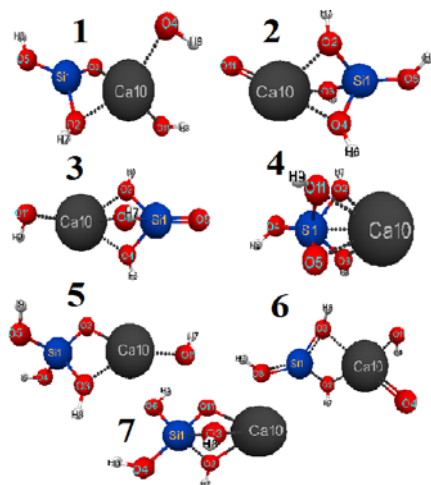


Рис. 3 - Оптимизированные конфигурации и изомеры (7 наиболее энергетически выгодных моделей) SiCaO_5H_4

Заключение

Таким образом, нами впервые был выполнен квантово-химический расчет различных конфигураций и изомеров системы $\text{SiO}_2 - \text{CaO}$ методом PM3 в рамках молекулярного кластера SiCaO_5H_4 . Из 2934 всевозможных конформаций и изомеров найден конформер – изомер, обладающий максимальной общей энергией. Получены его основные квантово-химические параметры: общая энергия (E_0), максимальный заряд на атоме водорода ($q^{\text{H}^+}_{\text{max}}$), универсальный показатель кислотности (pKa), квантово-химический метод (PM3), энергия высшей занятой молекулярной орбитали ($E_{\text{ВЗМО}}$), энергия низшей свободной молекулярной орбитали ($E_{\text{НСМО}}$) и энергетическая зона (щель) (E_{Σ}), а также 7 наиболее энергетически выгодных конфигураций и изомеров системы $\text{SiO}_2 - \text{CaO}$ и теоретически оценена их кислотная сила. Показано, что pKa конформера равен 5. Установлено, что он относится к классу Н-средних кислот ($4.5 < \text{pKa} < 9$).

Литература

- О.В.Мазурин, М.В. Стрельцина, Т.П. Швайко-Швайковская. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник. Том I. Стеклообразный кремнезем и двухкомпонентные силикатные системы. Изд. «Наука», Ленинградское отделение, Л., 1973. 444 с.
- В.Г. Цирельсон. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела. г. Москва. Изд-во «Бином». 2010г. 496с.
- 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).
- 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 others. Oxidation communication, 2002, №1, 25, 21-47
6. Бабкин В.А., Андреев Д.С., Потапов С.С., Игнатов А.В., Стоянов О.В., Заиков Г.Е. Влияние местоположения гидроксильной группы в бензольном

кольце на кислотную силу некоторых молекул производных оксистирилов. г.Казань. Вестник Казанского технологического университета. 2013г., Т16, №19, с.43-46

© **В. А. Бабкин** — д-р хим. наук, проф., академик РАН, академик Международной академии «Контенант», нач. научн. отдела Себряковского филиала Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета, Babkin_v.a@mail.ru; **В. Ю. Дмитриев** — аспирант Себряковского филиала Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета, dmitriev1987@mail.ru; **Д.С. Андреев** — асп. Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета, power_words@mail.ru; **А.С. Белоусов, А. Н. Игнатов, М.Н. Гулюкин** — сотрудники 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., академик Международной академии наук, академик Международной академии творчества (Москва — Сан-Диего, Россия, США). Институт биохимической физики, РАН, Москва, chembio@sky.chph.ras.ru.

© **V. A. Babkin** - doctor of chemical sciences, academician of RAS, head of research department of Volgograd State University of Architecture and Civil Engineering, Sebyakovsky branch, Mikhailovka, Russian Federation, Babkin_v.a@mail.ru; **V. Y. Dmitriev** – postgraduate student, Volgograd State University of Architecture and Civil Engineering, Sebyakovsky branch, Mikhailovka, Russian Federation, dmitriev1987@mail.ru; **D. S. Andreev** — postgraduate student, Volgograd State University of Architecture and Civil Engineering, power_words@mail.ru; **A. S. Belousov, A.N. Ignatov, M.N. Gulyukin** — Lytkarinsky Optical Glass Factory, Moscow region, Russian Federation; **O.V. Stoyanov** — doctor of technical sciences, professor, Department of technology of plastic materials, Kazan National Research Technological University, Kazan, Russian Federation, stoyanov@mail.ru; **G. E. Zaikov** professor, Department of technology of plastic materials, Kazan National Research Technological University, Kazan, Russian Federation, chembio@sky.chph.ras.ru.