ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ МОНОМЕРОВ

УДК 547.311 : 544.188

DOI: 10.35211/1990-5297-2021-12-259-32-34

*В. А. Бабкин¹, Д. С. Андреев¹, Е. С. Титова^{2,3}, А. В. Игнатов¹,
Р. О. Болдырев¹, В. С. Белоусова⁴, А. И. Рахимов²*

РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ НЕКОТОРЫХ МОЛЕКУЛ ЭПОКСИДОВ МЕТОДОМ DFT

¹ Себряковский филиал Волгоградского государственного технического университета

² Волгоградский государственный технический университет

³ Волгоградский государственный медицинский университет Минздрава России

⁴ Первый Московский государственный медицинский университет
им. И. М. Сеченова Минздрава России (Сеченовский Университет)

E-mail: titova051@rambler.ru

В настоящей работе выполнен квантово-химический расчет некоторых молекул эпоксидов: 1,2-эпоксидбутен, 1,2-эпоксид-2-метилпропан, 1,2-эпоксидэтан методом функционала плотности DFT. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этих соединений. Установлено, что изучаемые эпоксиды относятся к классу очень слабых СН-кислот ($pK_a = 28-30$).

Ключевые слова: квантово-химический расчет, метод DFT:PBE0/6-311G**, 1,2-эпоксидбутен, 1,2-эпоксид-2-метилпропан, 1,2-эпоксидэтан, кислотная сила.

Введение

Изучаемые в данной работе эпоксидные соединения: 1,2-эпоксидбутен, 1,2-эпоксид-2-метилпропан, 1,2-эпоксидэтан, широко применяются при производстве растворителей, пластификаторов, клеев, синтетических смол, защитных покрытий для металла и древесины. Соединения, содержащие эпоксидную группу (C-O-C) в положении 1,2 являются наиболее реакционноспособными из всех эпоксидных соединений и чаще всего используются в промышленности. Однако у данной группы химических веществ проявляется токсическое действие на организм человека: вызывают раздражение кожи, оказывают неблагоприятное воздействие на центральную нервную систему, легкие, почки, репродуктивные органы, кровь и глаза, некоторые эпоксидные соединения обладают мутагенными свойствами. Эти свойства сильнее проявляется у веществ с относительно низкой молекулярной массой, которая непосредственно связана с повышенной летучестью.

1,2-эпоксидбутен (C_4H_6O) (I) обладает оптической активностью, используется

для производства гликоля бутилена и его производных, а также для получения поверхностно-активных соединений. Его получают окислением 1-бутена. [1]

1,2-эпоксид-2-метилпропан (C_4H_8O) (II) представляет собой бесцветную горючую жидкость со своим характерным запахом. Полностью может смешиваться с распространенными органическими растворителями.

1,2-эпоксидэтан (C_2H_4O) (III) в нормальных условиях – газ, бесцветный, с сладковатым запахом. Является простейшим эпоксидом, и производным этилена. Он легко вступает в реакцию с раскрытием гетероцикла и дальнейшей полимеризацией. Смесь газообразного вещества с кислородом очень опасна, так как может воспламениться. Данное соединение обладает хорошим дезинфицирующим действием и используется в медицине для одноразовых медицинских шприцов [1].

Несмотря на то что изучаемые соединения были синтезированы еще XIX–XX веках [2], их квантово-химический расчет методом DFT не выполнялся. В связи с этим цель данной рабо-

ты – квантово-химический расчет выше перечисленных эпоксидов методом DFTPBEO в базе 6-311G** по методике и с использованием программ [3–5], с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом. Общий заряд изучаемых молекулярных систем в основном состоянии был равен 0, а мультиплетность 1, так как в основном состоянии молекул все электроны спарены, и суммарный спин равен 0. Поэтому $M = 2S + 1 = 1$.

Результаты расчетов

Для (I), оптимизированные длины связей между атомами углерода находятся в диапазоне 1.46–1.52 Å, C–O–1.42–1.43 Å, C–H–1.09–1.10 Å. Оптимизированные значения валентных углов (в градусах) получены соответственно следующие: C(1)–C(2)–C(3) – 112.25, C(2)–C(3)–C(4) – 122.36, C(2)–C(3)–O(5) – 116.27, C(3)–O(5)–C(4) – 61.84, C(3)–C(4)–O(5) – 59.18, O(5)–C(3)–C(4) – 58.98, H(10)–C(4)–C(3) – 119.97, H(10)–C(4)–H(9) – 115.47, H(10)–C(4)–O(5) – 115.49, H(9)–C(4)–O(5) – 115.34, H(9)–C(4)–C(3) – 119.04, H(11)–C(3)–C(4) – 117.40, H(11)–C(3)–C(2) – 115.55, H(11)–C(3)–O(5) – 133.33, H(13)–C(2)–C(1) – 109.97, H(13)–C(2)–C(3) – 108.43, H(13)–C(2)–H(12) – 106.96, H(12)–C(2)–C(1) – 110.35, H(12)–C(2)–C(3) – 108.71, H(6)–C(1)–C(2) – 111.33, H(6)–C(1)–H(8) – 107.74, H(6)–C(1)–H(7) – 107.86, H(8)–C(1)–C(2) – 111.27, H(8)–C(1)–H(7) – 108.10, H(7)–C(1)–C(2) – 110.41. Заряды на атомах: C(1)–(–0.348), C(2)–(–0.233), C(3)–(–0.062), C(4)–(0.068), O(5)–(–0.302), H(6)–(0.119), **H(7)–(0.140)**, H(8)–(0.125), H(9)–(0.120), H(10)–(0.122), H(11)–(0.131), H(12)–(0.128), H(13)–(0.127). Геометрическое и электронное строение (I) представлено на рис. 1.

Рис. 1. Геометрическое и электронное строение (I)

Для (II) оптимизированные длины связей между атомами углерода находятся в диапазоне 1.47–1.51 Å, C–O–1.43–1.42 Å, C–H–1.09 Å. Оптимизированные значения валентных углов (в градусах) получены соответственно следующие: C(1)–C(2)–C(3) – 119.65, C(1)–C(2)–C(4) – 119.60, C(3)–C(2)–C(4) – 116.25, O(5)–C(1)–C(2) – 59.30, O(5)–C(2)–C(1) – 58.84, C(1)–O(5)–C(2) – 61.86, C(4)–C(2)–O(5) – 114.51, C(3)–C(2)–O(5) – 114.49, H(8)–C(3)–H(6) – 108.18, H(8)–C(3)–C(2) – 110.26, H(8)–C(3)–H(7) – 108.02, H(6)–C(3)–C(2) – 110.59, H(6)–C(3)–H(7) – 108.75, H(7)–C(3)–C(2) – 110.96, H(12)–C(1)–C(2) – 119.61, H(12)–C(1)–O(5) – 120.28, H(13)–C(1)–O(5) – 115.43, H(13)–C(1)–C(2) – 119.52, H(13)–C(1)–H(12) – 115.33, H(11)–C(4)–C(2) – 110.49, H(11)–C(4)–H(9) – 108.19, H(11)–C(4)–H(10) – 108.72, H(10)–C(4)–C(2) – 111.00, H(10)–C(4)–H(9) – 108.02, H(9)–C(4)–C(2) – 110.33. Заряды на атомах: C(1)–(–0.046), C(2)–(–0.106), C(3)–(–0.264), O(4)–(–0.265), H(5)–(–0.307), H(6)–(0.125), H(7)–(0.124), **H(8)–(0.128)**, **H(9)–(0.128)**, H(10)–(0.124), H(11)–(0.125), H(12)–(0.117), H(13)–(0.117). Геометрическое и электронное строение (II) представлено на рис. 2.

Рис. 2. Геометрическое и электронное строение (II)

Для (III) оптимизированные длины связей между атомами углерода находятся в диапазоне 1.46–1.51, C–O–1.42 Å, C–H–1.09 Å. Оптимизированные значения валентных углов (в градусах) получены соответственно следующие: C(3)–C(2)–O(1) – 58.95, C(3)–O(1)–C(2) – 62.10, C(2)–C(3)–O(1) – 58.95, H(6)–C(3)–C(2) – 119.48, H(6)–C(3)–O(1) – 115.46, H(6)–C(3)–H(7) – 115.54, H(7)–C(3)–O(1) – 115.46, H(7)–C(3)–C(2) – 119.49, H(4)–C(2)–O(1) – 115.46, H(4)–C(2)–C(3) –

119.48, H(4)-C(2)-H(5) -115.54, H(5)-C(2)-C(3) - 119.49, H(5)-C(2)-O(1) - 115.46. Заряды на атомах: O(1)-(-0.295), C(2)-(-0.112), C(3)-(-0.112), H(4)-(-0.130), H(5)-(-0.130), H(6)-(-0.130), H(7)-(-0.130). Геометрическое и электронное строение (III) представлено на рис. 3.

Рис. 3. Геометрическое и электронное строение (III)

Используя формулу, полученную авторами для DFT:PBE0/6-311G** –

$$pK_a = 51.048 - 150.078 q_{\max}^{H^+}$$

$$(q_{\max}^{H^+} = +0.140, q_{\max}^{H^+} = +0.128, q_{\max}^{H^+} = +0.130),$$

где $q_{\max}^{H^+}$ – максимальный заряд на атоме водорода, pK_a – универсальный показатель кислотности, находим значение кислотной силы $pK_a = 30-32$.

Квантово-химические параметры (E_0 , E_{el} , $q_{\max}^{H^+}$) и (pK_a) исследуемых эпоксинов

Эпоксины	E_0 кДж/моль	E_{el} кДж/моль	$q_{\max}^{H^+}$	pK_a
I	-609554	-1085743	+0,140	30
II	-609572	-1099035	+0,128	32
III	-403338	-601787	+0,130	32

Таким образом, получены оптимизированные атомно-молекулярные структуры изучаемых эпоксинов методом DFT. Рассчитаны квантово-химические параметры (E_0 , E_{el} , $q_{\max}^{H^+}$), распределение электронной плотности на атомах, которая находится в полном соответствии с законом сохранения заряда и др. Доказано, что исследуемые эпоксины относятся к классу очень слабых СН-кислот ($pK_a > 14$).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Эпоксины // Википедия. [2019]. Дата обновления: 20.04.2019. URL: <https://ru.wikipedia.org/?oldid=99327474> (дата обращения: 20.04.2019).
2. Эпоксидная смола // Википедия. [2020]. Дата обновления: 24.04.2020. – Режим доступа: URL: <https://ru.wikipedia.org/?oldid=106568188> (дата обращения: 24.04.2020).
3. Granovsky, Alex A. // Firefly version 8, <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
4. General Atomic and Molecular Electronic Structure System/ Schmidt M.W. [and others]// J.Comput.Chem. – 1993. – №14. – P. 1347-1363.
5. Bode, B.M. MacMolPlt: A Graphical User Interface for GAMESS/ B.M. Bode and M.S. Gordon// J. Molec. Graphics. – 1998. – №16. – P. 133–138.

REFERENCES

1. Epoxies // Wikipedia. [2019]. Updated date: 20.04.2019. URL: <https://ru.wikipedia.org/?oldid=99327474> (date of access: 20.04.2019).
2. Epoxy resin // Wikipedia. [2020]. Updated date: 24.04.2020. URL: <https://ru.wikipedia.org/?oldid=106568188> (date of access: 24.04.2020).
3. Granovsky, Alex A. // Firefly version 8, <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
4. General Atomic and Molecular Electronic Structure System/ Schmidt M.W. [and others]// J.Comput.Chem. – 1993. – №14. – P. 1347-1363.
5. Bode, B.M. MacMolPlt: A Graphical User Interface for GAMESS/ B.M. Bode and M.S. Gordon// J. Molec. Graphics. – 1998. – №16. – P. 133–138.

V. A. Babkin¹, D. S. Andreev¹, E. S. Titova^{2,3}, A. V. Ignatov¹, R. O. Boldyrev¹,
V. S. Belousova⁴, A. I. Rakhimov²

CALCULATION OF THE ELECTRONIC STRUCTURE OF SOME EPOXY MOLECULES BY THE DFT METHOD

¹ Volgograd State Technical University, Sebraykov Branch

² Volgograd State Technical University

³ Volgograd State Medical University of the Ministry of Health of Russia

⁴ I.M. Sechenov First Moscow State Medical University (Sechenov University)

Abstract. In this work, we performed a quantum-chemical calculation of some epoxy molecules: 1,2-epoxybutene, 1,2-epoxy-2-methylpropane, 1,2 epoxyethane by the density functional theory DFT. An optimized geometric and electronic structure of these compounds is obtained. It was found that the studied epoxides belong to the class of very weak CH-acids ($pK_a = 28-30$).

Keywords: quantum chemical calculation, DFT:PBE0/6-311G** method, 1,2-epoxybutene, 1,2-epoxy-2-methylpropane, 1,2-epoxyethane, acid force.