

## КВАНТОВОХІМІЧНІ РОЗРАХУНКИ ДЕЯКИХ ФТОРВМІСНИХ ТРИАЛКОКСІСИЛАНІВ

*А. Гребенюк, Ю. Зуб* (лабораторія молекулярного дизайну,  
кафедра хімії)

В даний час ведеться інтенсивний пошук твердих суперкислот, що могли б замінити промислові каталізатори — рідкі кислоти ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HF}$ ) — у реакціях алкілування, ізомеризації алканів тощо. Така заміна була б високоефективною з точки зору екології та економічно доцільною.

Слід зауважити, що попереднє моделювання хімічних систем і реакцій значно полегшує пошук речовин із потрібними властивостями. Ось чому в нашій лабораторії було виконано квантовохімічні розрахунки триалкоксисиланів із загальною формулою  $(\text{RO})_3\text{SiR}'$ , де  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ , а  $\text{R}'$  — фторвмісний радикал, з метою оцінки збільшення їх кислотності з заміною атомів водню на фтор. Наявність такої оцінки дає можливість свідомо обрати для золь-гель синтезу тих чи інших представників фторвмісних триалкоксисиланів.

В роботі виконано систематичні квантовохімічні розрахунки методом СУП МО ЛКАО АМ1 властивостей молекул такого складу:

- I.  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2\text{F}$ ,  
 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2\text{OH}$ ,  
 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2\text{O}^-$ ,
- II.  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{F}$ ,  
 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{OH}$ ,  
 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CF}_2)_3\text{SO}_2\text{O}^-$ ,
- III.  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3(\text{CF}_2)_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{F}$ ,  
 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3(\text{CF}_2)_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{OH}$ ,  
 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3(\text{CF}_2)_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{O}^-$ .

Результати розрахунків свідчать про істотне збільшення кислотності молекул при заміні атомів водню на фтор: так, енергія депротонування сульфокислоти із групи I складає 283,3 ккал/моль, а відповідної речовини із групи II — 276,9 ккал/моль (для молекули води ця величина дорівнює аж 406,2 ккал/моль). Введення великої кількості атомів фтору до молекули (група III) веде до подальшого підсилення кислотних властивостей (енергія депротонування дорівнює 268,0 ккал/моль).

Таким чином, результати квантовохімічних розрахунків можуть бути досить корисними для виявлення перспективних в плані експе-

риментальних досліджень вихідних мономерів триалкоксисиланів для створення нових класів твердих суперкислот.

## КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ АЗОНІАФУЛЕРЕНІВ

С. Ісаєв (кафедри хімії та екології)

Висока симетричність та незвичні хімічні властивості фулеренів привернули до них увагу широкого кола дослідників. Однак до останнього часу гетероаналоги фулеренів не були відомі. Єдиним прикладом є синтез  $(C_{59}N)_2$ , який утворюється димеризацією 2-азафулереніл-радикала, групою дослідників під керівництвом J.-C. Hummelen. Звичайна заміна карбону фулерену на нітроген веде до порушення  $\pi$ -електронної структури фулерену, для її поновлення необхідно видалити з нітрогену азафулерену (радикал) один електрон, утворивши азафулеренний-катион (такий процес згадані автори спостерігали в іонізаційній камері мас-спектрометру). Азафулеренний-катион може бути стабілізований утворенням солі з будь-яким аніоном. Заслуговує на увагу сіль, в якій аніон вміщено в порожнину фулеренової сфери і не має можливості відокремитися від катіона. Для моделювання таких солей нами використана напівемпірична квантово-хімічна програма PM-3.

З метою оцінки стабільності таких систем з геометрією  $C_{60}$  порівняно гіпотетичний продукт включення молекули азоту в порожнину  $C_{60}$  з відповідним азафулеренним ціанідом. Втиснення молекули азоту потребує близько 30 ккал/моль. Азафулеренний ціанід, сіль з тим же складом, ще на 48,7 ккал/моль багатша на енергію. З іншого боку, протилежно втисненню азоту в  $C_{60}$ , уміщення ціанід-аніону до азонійфулерену є процес екзотермічний і супроводжується виділенням 96,4 ккал/моль. Моделюємо реакцію ізомеризації  $C_{60}^*N_2$  до азафулеренного ціаніду. Збудження азоту та приєднання до подвійного зв'язку  $C_{60}$  супроводжується виділенням 13,2 ккал/моль, однак для виконання наступного перегрупування до *ендо*-2-ціан-1-азафулерену потрібно витратити 64,2 ккал/моль. Згідно розрахунку при дисоціації *ендо*-ціаназафулерену до йонної пари виділиться всього 2,3 ккал/моль. Екзотермічний характер дисоціації пояснюється високим напруженням скелету *ендо*-ціаніду: енергія *екзо*-2-ціан-1-азафулерену на 86,2 ккал/моль менша за *ендо*-ізомер. На четвертинному азоті в молекулі азоніафулерену залишається лише половина позитивного заряду, друга половина розподіляється по фулереновому скелету з чергуванням знака заряду подібно до інших азоніа-арома-