

ИЗУЧЕНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ С СУЛЬФИДОМ ЦИНКА

Н.М. Иванова

ТОО «Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан»

В приближении B3LYP/6-31G(d,p) выполнены квантовохимические расчёты межмолекулярных комплексов ZnS в основном $^1\Sigma^+$ -состоянии с молекулами ви-нилацетиленовых спиртов $R^1R^2COH-C\equiv C-C(R^3)=CH_2$, в которых $R^1=R^2=R^3=H$ (**1**), $R^1=R^2=CH_3$; $R^3=H$ (**2**), $R^1=R^2=H$; $R^3=CH_3$, OCH_3 , SCH_3 , NH_2 и Cl (**3**) и $R^1=R^2=CH_3$; $R^3=CH_3$, OCH_3 , NH_2 (**4**), моделирующих их адсорбционное взаимодействие при флотации цинксодержащих полиметаллических руд. Так как в молекулах вирилацетиленовых спиртов имеются три электрононасыщенных центра, в рассчитанных комплексах учтена возможность реализации различного координационного связывания катиона Zn^{2+} : одновременно с π -системой ацетиленовой связи и кислородом OH-группы (комплексы K_1), с π -системой ацетиленовой связи и кислородом OH-группы (K_2), с этиленовой связью (K_3) и кислородом OH-группы (K_4).

Для всех рассчитанных комплексов определены энергии межмолекулярного взаимодействия как разность полных энергий комплексов и их отдельных компонентов ($E^{uncorr.}$). Для комплексов с участием ZnS и молекул **1** и **3** ($R^3=OCH_3$ и NH_2) энергии взаимодействия вычислены с учётом коррекционных поправок на энергии нулевых колебаний (ZPE) и ошибки суперпозиции базисных наборов (BSSE) в рамках приближения «counterpoise» Бойса и Бернарди и деформационных изменений структуры молекул при их комплексообразовании. Для комплексов ZnS с молекулой **1** значения $E^{corr.}$ получились равными: -21,39 (K_1), -18,81 (K_2), -17,46 (K_3) и -20,91 ккал/моль; энергии E_{BSSE} при этом составили 12-15 ккал/моль.

Выполненными расчётами показано, что CH_3 -заместители у гидроксиднесущего атома углерода оказывают слабое стабилизирующее влияние на взаимодействие в комплексах K_1 и K_4 . Энергии взаимодействия в комплексах K_3 заметно возрастают при введении R^3 -заместителей (кроме атома хлора) в α -положение этиленовой связи (молекулы **3**). Наибольший суммарный благоприятный эффект отмечен в комплексах с участием ZnS и молекул **4**, что предполагает наличие хороших адсорбционных свойств у данных вирилацетиленовых спиртов.