

В. А. Бабкин, Д. С. Андреев, И. А. Короткова,
О. В. Савченко, О. В. Стоянов, Г. Е. Заиков

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА КИСЛОТНОЙ СИЛЫ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ МОЛЕКУЛ 2-МЕТИЛЕНБИЦИКЛО[2,2,1]ГЕПТЕНА-5 И 2-(БИЦИКЛО[2,2,1]ГЕПТАН)ПРОПЕНА МЕТОДОМ АВ INITIO

Ключевые слова: квантово-химический расчет, метод АВ INITIO, 2-метиленбицикло[2,2,1]гептен-5 и 2-(бицикло[2,2,1]гептан)пропена, кислотная сила.

Впервые выполнен квантово-химический расчет молекулы 2-метиленбицикло[2,2,1]гептена-5 и 2-(бицикло[2,2,1]гептан)пропена методом АВ INITIO в базисе 6-311G** с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этого соединения. Теоретически оценена его кислотная сила ($pK_a = 33$). Установлено, что молекула 2-метиленбицикло[2,2,1]гептена-5 и 2-(бицикло[2,2,1]гептан)пропена относится к классу очень слабых кислот ($pK_a > 14$).

Keywords: quantum chemical calculation, method АВ INITIO, 2-methylenbicyclo[2,2,1]hepten-5 and 2-(bicyclo[2,2,1]heptan)propen, acid strength.

For the first time it is executed quantum chemical calculation of a molecule of 2-methylenbicyclo[2,2,1]hepten-5 and 2-(bicyclo[2,2,1]heptan)propen method MNDO with optimization of geometry on all parameters. The optimized geometrical and electronic structure of this connection is received. Acid force of 2-methylenbicyclo[2,2,1]hepten-5 and 2-(bicyclo[2,2,1]heptan)propen is theoretically appreciated. It is established, than it to relate to a class of very weak H-acids ($pK_a = +33$, where pK_a -universal index of acidity).

Введение

Целью настоящей работы является квантово-химический расчет молекул бициклических олефинов 2-метиленбицикло[2,2,1]гептена-5 [1] и 2-(бицикло[2,2,1]гептан)пропена [1] методом АВ INITIO в базисе 6-311G** с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом, встроенным в PC GAMESS [2], в приближении изолированной молекулы в газовой фазе и теоретическая оценка его кислотной силы. Для визуального представления модели молекулы использовалась известная программа MacMolPlt [3].

Результаты расчетов

Оптимизированное геометрическое и электронное строение, общая энергия и электронная энергия молекулы 2-метиленбицикло[2,2,1]гептена-5 и 2-(бицикло[2,2,1]гептан)пропена получена методом АВ INITIO в базисе 6-311G** и показаны на рис.1-2 и в табл.1-3. Используя известную формулу $pK_a = 49,04 - 134,61 q_{max}^{H+}$ [4] ($q_{max}^{H+} = +0,12$ - максимальный заряд на атоме водорода, pK_a - универсальный показатель кислотности см. табл.1-3), которая с успехом используется, например, в работах [5-9], находим значение кислотной силы равное $pK_a = 33$.

Таким образом, нами впервые выполнен квантово-химический расчет молекулы 2-метиленбицикло[2,2,1]гептена-5 и 2-(бицикло[2,2,1]гептан)пропена методом АВ INITIO в базисе 6-311G**. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этого соединения. Теоретически оценена его кислотная сила $pK_a = 33$. Установлено, что 2-метиленбицикло[2,2,1]гептен-5 и 2-(бицикло[2,2,1]гептан)пропена относится к классу очень слабых Н-кислот ($pK_a > 14$).

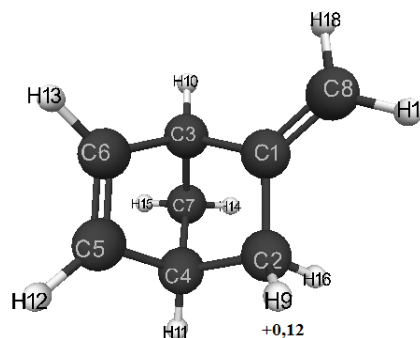


Рис. 1 - Геометрическое и электронное строение молекулы 2-метиленбицикло[2,2,1]гептена-5 ($E_0 = -809264$ кДж/моль, $E_{эл} = -1768134$ кДж/моль)

Таблица 1 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы 2-метиленбицикло[2,2,1]гептена-5

Длины связей	R, Å	Валентные углы	Град
C(2)-C(1)	1,53	C(2)-C(1)-C(3)	105
C(3)-C(1)	1,53	C(5)-C(6)-C(3)	108
C(3)-C(6)	1,53	C(1)-C(2)-C(4)	102
C(4)-C(2)	1,56	C(2)-C(4)-C(5)	106
C(5)-C(4)	1,52	C(4)-C(5)-C(6)	108
C(6)-C(5)	1,32	C(2)-C(4)-C(7)	100
C(7)-C(4)	1,54	C(1)-C(3)-C(7)	100
C(7)-C(3)	1,54	C(2)-C(1)-C(8)	128
C(8)-C(1)	1,32	C(1)-C(2)-H(9)	113
H(9)-C(2)	1,08	C(1)-C(3)-H(10)	115
H(10)-C(3)	1,08	C(2)-C(4)-H(11)	115
H(11)-C(4)	1,08	C(4)-C(5)-H(12)	125
H(12)-C(5)	1,07	C(5)-C(6)-H(13)	127
H(13)-C(6)	1,07	C(4)-C(7)-H(14)	113
H(14)-C(7)	1,09	C(4)-C(7)-H(15)	113
H(15)-C(7)	1,08	C(1)-C(2)-H(16)	111
H(16)-C(2)	1,09	C(1)-C(8)-H(17)	122
H(17)-C(8)	1,08	C(1)-C(8)-H(18)	121
H(18)-C(8)	1,08		

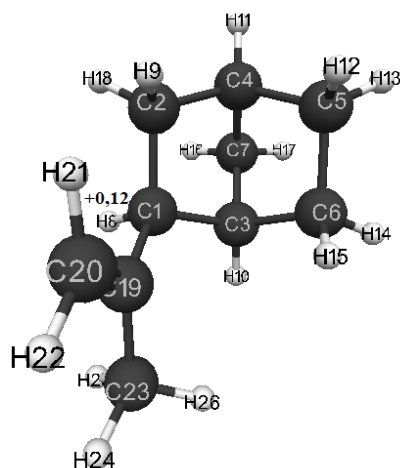


Рис. 2 - Геометрическое и электронное строение молекулы 2-(бицикло[2,2,1]гептан)пропена ($E_0 = -1017056$ кДж/моль, $E_{эл} = -2493339$ кДж/моль)

Таблица 2 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы 2-(бицикло[2,2,1]гептан)пропена

Длины связей	R, Å	Валентные углы	Град
C(2)-C(1)	1,56	C(2)-C(1)-C(3)	102
C(3)-C(1)	1,55	C(4)-C(7)-C(3)	94
C(3)-C(7)	1,54	C(1)-C(2)-C(4)	104
C(4)-C(2)	1,54	C(2)-C(4)-C(5)	108
C(5)-C(4)	1,54	C(3)-C(6)-C(5)	103
C(5)-C(6)	1,56	C(1)-C(3)-C(6)	110
C(6)-C(3)	1,54	C(2)-C(4)-C(7)	102
C(7)-C(4)	1,53	C(2)-C(1)-H(8)	108
H(8)-C(1)	1,09	C(1)-C(2)-H(9)	114
H(9)-C(2)	1,08	C(1)-C(3)-H(10)	114
H(10)-C(3)	1,08	C(2)-C(4)-H(11)	114
H(11)-C(4)	1,08	C(4)-C(5)-H(12)	112
H(12)-C(5)	1,09	C(4)-C(5)-H(13)	111
H(13)-C(5)	1,09	C(3)-C(6)-H(14)	110
H(14)-C(6)	1,09	C(3)-C(6)-H(15)	113
H(15)-C(6)	1,08	C(4)-C(7)-H(16)	114
H(16)-C(7)	1,09	C(4)-C(7)-H(17)	113
H(17)-C(7)	1,09	C(1)-C(2)-H(18)	110
H(18)-C(2)	1,09	C(2)-C(1)-C(19)	119
C(19)-C(1)	1,52	C(1)-C(19)-C(20)	125
C(20)-C(19)	1,32	C(19)-C(20)-H(21)	123
H(21)-C(20)	1,07	C(19)-C(20)-H(22)	121
H(22)-C(20)	1,08	C(1)-C(19)-C(23)	115
C(23)-C(19)	1,51	C(19)-C(23)-H(24)	111
H(24)-C(23)	1,08	C(19)-C(23)-H(25)	111
H(25)-C(23)	1,09	C(19)-C(23)-H(26)	111
H(26)-C(23)	1,09		

Таблица 3 - Общая энергия (E_0 , кДж/моль), максимальный заряд на атоме водорода (q_{max}^{H+}), универсальный показатель кислотности (pKa) мономеров

№	Мономер	$-E_0$	q_{max}^{H+}	pKa
1	2-метилен-бицикло[2,2,1]гептена-5	809264	+0,12	33
2	2-(бицикло[2,2,1]гептан)пропена	1017056	+0,12	33

Литература

1. Дж Кеннеди. *Катионная полимеризация олефинов*. Изд-во «Мир»– М., 1978. – 431 с.
2. M.W. Shmidt, K.K. Baldrosge, J.A. Elbert, M.S. Gordon, and anothers General Atomic and Molecular Electronic Structure Systems. *J. Comput. Chem.* №14. P. 1347-1363, 1993
3. B.M. Bode and M.S. Gordon. MacMolPlt: A Graphical User Interface for GAMESS. *J. Molec. Graphics.* №16. P. 133-138, 1998.
4. V.A. Babkin, R.G. Fedunov, K.S. Minsker. and anothers. Oxidation communication, 2002, №1, 25, 21-47.
5. В. А. Бабкин, Д. С. Андреев, О. В. Савченко, С. Н. Русанова, Г. Е. Заиков. Квантово-химический расчет молекулы бицикло[3, 1, 0]гексана методом АВ INITIO. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* Т. 15, №13, с. 109-110, 2012
6. В. А. Бабкин, Д. С. Андреев, О. В. Савченко, С. Н. Русанова, Г. Е. Заиков Квантово-химический расчет молекулы бицикло[4, 1, 0]гептана методом АВ INITIO. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* Т. 15, №13, с. 111-112, 2012
7. В. А. Бабкин, Д. С. Андреев, С. Е. Карпушова, С. Н. Русанова, Г. Е. Заиков. Квантово-химический расчет молекулы бицикло[5, 1, 0]октана методом АВ INITIO. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* Т. 15, №13, с. 113-114, 2012
8. В. А. Бабкин, Д. С. Андреев, В. Ю. Дмитриев, Н. Е. Темникова, Г. Е. Заиков. Квантово-химический расчет молекулы бицикло[6, 1, 0]нонана методом АВ INITIO. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* Т. 15, №13, с. 115-116, 2012
9. В. А. Бабкин, Д. С. Андреев, В. Ю. Дмитриев, Л. Е. Кузнецова, Г. Е. Заиков. Квантово-химический расчет молекулы бицикло[10, 1, 0]тридекана методом АВ INITIO. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* Т. 15, №13, с. 117-118, 2012

© В. А. Бабкин - д-р хим. наук, проф. нач. научн. отдела Себряковского филиала Волгоградского госуд. архитектурно-строительного ун-та, Babkin v.a@mail.ru; Д. С. Андреев - студ. того же ун-та, power_words@mail.ru; И. А. Короткова - студ. того же ун-та; О. В. Савченко – к. ф.-м. н., доц., зав. каф. математических и естественно-научных дисциплин Себряковского филиала Волгоградского госуд. архитектурно-строительного ун-та; О. В. Стоянов - д-р хим. наук, проф., зав. каф. технологии пластических масс КНИТУ; Г. Е. Заиков - д-р хим. наук, проф. Института биохимической физики РАН, chembio@sky.chph.ras.ru.