

В. А. Бабкин, А. В. Игнатов, А. И. Авраменко,
А. А. Козлов, Г. Е. Заиков

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА И 2,3-ДИМЕТИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНА

Ключевые слова: квантово-химический расчет, метод AM1, цикlopentadien, 2,3-диметилциклопентадиен, кислотная сила.

Впервые выполнен квантово-химический расчет молекул цикlopentadiена и 2,3-диметилциклопентадиена методом AM1 с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этих соединений. Теоретически оценена их кислотная сила. Установлено, что молекулы цикlopentadiена и 2,3-диметилциклопентадиена относятся к классу очень слабых кислот ($pK_a > 14$).

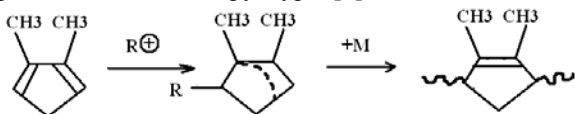
Keywords: quantum chemical calculation, method AM1, cyclopentadiene, 2,3-dimethylcyclopentadiene, acid strength.

For the first time it is executed quantum chemical calculation of the molecules of cyclopentadiene and 2,3-dimethylcyclopentadiene by AM1 method with optimization of geometry on all parameters. The optimized geometrical and electronic structures of these connections are received. Acid forces of cyclopentadiene and 2,3-dimethylcyclopentadiene are theoretically appreciated. It is established, than it to relate to a class of very weak H-acids.

Введение

Цикlopentadiен – один из наиболее реакционно-способных катионных мономеров [1]. Впервые систематические исследования полимеризации цикlopentadiена провели Штаудингер и Бурсон в 1926 г. [2-3] в присутствии разнообразных галогенидов металлов: $SnCl_4$, $AlCl_3$, BCl_3 , $TiCl_4$ и $FeCl_3$ при низкой температуре, и отметили, что полимеризация является быстрым экзотермическим процессом. Эти же исследователи доказали полимерную природу такого продукта, измерив его молекулярный вес криоскопическим методом ($1 \cdot 10^3$ - $7 \cdot 10^3$). И в дальнейшем, полимеризация цикlopentadiена достаточно подробно изучалась многими другими исследователями [1].

2,3-диметилциклопентадиен впервые изучили Азо и Охара в 1969 году, и отметили, что он образует полимер с существенным преобладанием 1,4-структуры [4].



Несмотря на это, до сих пор эти диены не изучались методами квантовой химии. В связи с этим, целью настоящей работы является квантово-химический расчет молекул цикlopentadiена и 2,3-диметилциклопентадиена методом AM1 с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом, встроенным в PC GAMESS [5], в приближении изолированной молекулы в газовой фазе и теоретическая оценка его кислотной силы. Для визуального представления моделей молекул использовалась известная программа MacMolPlt [6].

Результаты расчетов

Оптимизированное геометрическое и электронное строение, общая энергия и электронная

энергия молекул цикlopentadiена и 2,3-диметилциклопентадиена получены методом AM1 и показаны на рис.1-2 и в табл. 1-3. Из таблицы 1 видно, что молекула цикlopentadiена представляет собой искажённое бензольное кольцо, в котором связи C1-C2, C1-C5 и C3-C4 одинарны и находятся в диапазоне 1,47-1,51 Å, а C4-C5 близки по длине к двойным связям и равны 1,36 Å. В связи с этим, валентные углы кольца равны находятся в диапазоне $103-110^\circ$, а не 120° градусов, как в бензольном кольце. Аналогичная ситуация с ковалентными длинами связей и валентными углами в молекуле 2,3-диметилциклопентадиена. Применяя известную формулу $pK_a = 47.74 - 154.949 q_{max}^{H^+}$ [7] ($q_{max}^{H^+} = +0.14$ и 0.11 - максимальные заряды на атомах водорода, pK_a - универсальный показатель кислотности см. табл.1-2), находим значения кислотной силы равные $pK_a = 26$ и 31 . Очевидно, что замена в молекуле цикlopentadiена любого атома водорода на метильные группы уменьшает кислотную силу.

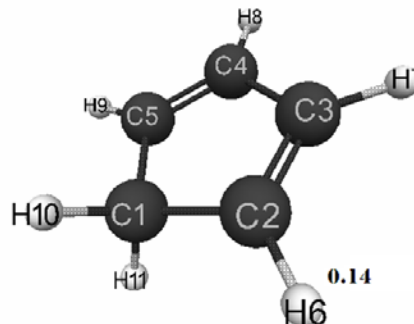


Рис. 1 - Геометрическое и электронное строение молекулы цикlopentadiена
($E_0 = -69596$ кДж/моль, $E_{эл} = -250449$ кДж/моль)

Таблица 1 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы цикlopentадиена

Длины связей	R, Å	Валентные углы	Град
C(2)-C(1)	1,51	C(3)-C(2)-C(1)	110
C(3)-C(2)	1,36	C(4)-C(3)-C(2)	109
C(4)-C(3)	1,47	C(5)-C(1)-C(2)	103
C(5)-C(4)	1,36	H(6)-C(2)-C(1)	122
C(5)-C(1)	1,51	H(7)-C(3)-C(2)	128
H(6)-C(2)	1,09	H(8)-C(4)-C(3)	123
H(7)-C(3)	1,09	H(9)-C(5)-C(4)	128
H(8)-C(4)	1,09	H(10)-C(1)-C(2)	111
H(9)-C(5)	1,09	H(11)-C(1)-C(2)	111
H(10)-C(1)	1,12		
H(11)-C(1)	1,12		

Таблица 2 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы 2,3-диметилциклопентадиена

Длины связей	R, Å	Валентные углы	Град
H(2)-C(1)	1,11	C(1)-C(3)-C(4)	109
C(3)-C(1)	1,36	C(3)-C(4)-C(5)	109
C(4)-C(3)	1,48	C(4)-C(5)-C(6)	110
C(5)-C(4)	1,36	C(5)-C(6)-C(1)	103
C(6)-C(5)	1,51	C(6)-C(1)-C(3)	110
C(6)-C(1)	1,51	H(7)-C(6)-C(1)	111
H(7)-C(6)	1,12	H(8)-C(6)-C(1)	111
H(8)-C(6)	1,12	H(9)-C(6)-C(4)	128
H(9)-C(6)	1,11	C(10)-C(3)-C(1)	128
C(10)-C(3)	1,51	C(11)-C(4)-C(3)	123
C(11)-C(4)	1,41	H(12)-C(11)-C(4)	110
H(12)-C(11)	1,12	H(13)-C(11)-C(4)	110
H(13)-C(11)	1,12	H(14)-C(11)-H(4)	111
H(14)-C(11)	1,12	H(15)-C(10)-H(3)	111
H(15)-C(10)	1,12	H(16)-C(10)-H(3)	110
H(16)-C(10)	1,12	H(17)-C(10)-H(3)	110
H(17)-C(10)	1,12		

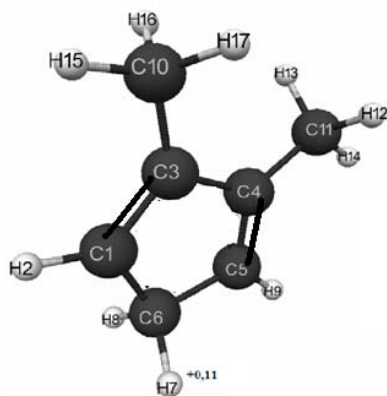


Рис. 2 - Геометрическое и электронное строение молекулы 2,3-диметилциклопентадиен

($E_0 = -446569$ кДж/моль, $E_{эл} = -99673$ кДж/моль)
Общая энергия (E_0 , кДж/моль), максимальный заряд на атоме водорода (q_{max}^{H+}) и универсальный показатель кислотности (pKa) молекул:

Мономер	$-E_0$	q_{max}^{H+}	pKa
циклопентадиен	69596	+0,14	26
2,3-диметил-циклопентадиен	446569	+0,11	31

Таким образом, нами впервые выполнен квантово-химический расчет молекул цикlopentадиена и 2,3-диметилциклопентадиена методом AM1. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этих соединений. Теоретически оценены их кислотные силы pKa=26 и 31. Установлено, что цикlopentадиен и 2,3-диметилциклопентадиен относятся к классу очень слабых Н-кислот (pKa>14). Кроме того, замечена тенденция уменьшения кислотной силы молекулы цикlopentадиена при замене в ней атомов водорода на метильные группы.

Литература

1. Дж. Кеннеди. Катионная полимеризация олефинов / Дж. Кеннеди. – М., 1978.-431 с.
2. Staudinger H., Burson H.A., Ann., 447, 110 (1926)
3. Burson H.A., Staudinger H., Ind. Eng. Chem., 18, 381 (1926).
4. Aso C., Ohara O., ibid., 127, 78 (1969)
5. M.W.Schmidt, K.K.Baldrosge, J.A. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Enseh, S.Koseki, N.Matsvnaga., K.A. Nguyen, S. J. SU, andanothers. J. Comput. Chem.14, 1347-1363, (1993).
6. B.M. Bode and M.S. Gordon J. Mol. Graphics Mod., 16, 1998, 133-138.
7. Бабкин В. А., Андреев Д. С., Фомичев В. Т., Заиков Г.Е., Мухамедзянова Э. Р. / О корреляционной зависимости универсального показателя кислотности с максимальным зарядом на атоме водорода Н-кислот. Метод AM1. г. Казань. Вестник Казанского технологического университета. 2012г., №10, с. 15-19.