

В. А. Бабкин, А. В. Игнатов, А. И. Авраменко,  
Н. О. Попова, Г. Е. Заиков

# КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛ 3-МЕТИЛБИЦИКЛО[4.1.0]ГЕПТАНА И 1-МЕТИЛБИЦИКЛО[6.1.0]ОКТАНА МЕТОДОМ АМ1

*Ключевые слова:* квантово-химический расчет, метод АМ1, 3-метилбицикло[4.1.0]гептан, 1-метилбицикло[6.1.0]октан, кислотная сила.

*Впервые выполнен квантово-химический расчет молекул 3-метилбицикло[4.1.0]гептана и 1-метилбицикло[6.1.0]октана методом АМ1 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 3-метилбицикло[4.1.0]гептана и 1-метилбицикло[6.1.0]октана относятся к классу очень слабых кислот ( $pK_a > 14$ ).*

*Keywords:* quantum chemical calculation, method AM1, 3-methylbicyclo [4.1.0] heptane, 1-methylbicyclo[6.1.0]octane, acid strength.

*For the first time it is executed quantum chemical calculation of the molecules of 3-methylbicyclo [4.1.0] heptane and 1-methylbicyclo[6.1.0]octane by AM1 method with optimization of geometry on all parameters. The optimized geometrical and electronic structures of these connections are received. Acid forces of 3-methylbicyclo [4.1.0] heptane and 1-methylbicyclo[6.1.0]octane are theoretically appreciated. It is established, than it to relate to a class of very weak H-acids.*

## Введение

Полимеризация 1-метил- и 3-метилбициклогептанов в присутствии катализаторов  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{AlBr}_3$  в метиленхлориде при достаточно высоких температурах (около  $79^\circ\text{C}$ ) впервые была изучена в 1971 г. авторами работы [1-2], которые на основании данных ЯМР-спектроскопии показали, что мономерное звено содержит две метильные группы и полимеризация протекает с раскрытием цикла по механизму, аналогичному механизму полимеризации бицикло[4,1,0]гептана и бицикло[n,1,0]алканов [2-3]. До настоящего времени другие данные по полимеризации этих соединений с малыми циклами практически отсутствуют. До сих пор не известны механизмы элементарных актов полимеризации на электронном наноуровне, не изучена природа активных центров и не оценена кислотная сила этих мономеров и катализаторов. В связи с этим, целью настоящей работы является квантово-химический расчет молекул 3-метилбицикло[4.1.0]гептана и 1-метилбицикло[6.1.0]октана методом АМ1 с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом, встроением в PC GAMESS [4], в приближении изолированной молекулы в газовой фазе и теоретическая оценка его кислотной силы как первого шага в решении этих задач. Для визуального представления моделей молекул использовалась известная программа MacMolPlt [5].

## Результаты расчетов

Оптимизированное геометрическое и электронное строение, общая энергия и электронная энергия молекул 3-метилбицикло[4.1.0]гептана и 1-метилбицикло[6.1.0]октана получены методом АМ1 и показаны на рис.1-2 и в табл.1-3. Из таблиц видно, что все связи С-Н и С-С в обеих молекулах близки к ковалентным и находятся в диапазонах, соответственно, 1,10-1,12 нм и 1,49-1,42 нм. Углы в треугольниках C7-C8-C11 и C2-C3-C9 равны  $60^\circ$  градусов

соответственно. В больших циклах углы находятся в диапазоне  $110-120^\circ$  в молекуле 3-метилбицикло[4.1.0]гептан и  $113-122^\circ$  для молекулы 1-метилбицикло[6.1.0]октан. В метильных группах углы близки к тетраэдрическим. Применяя формулу  $pK_a = 47.74 - 154.949 q_{\text{max}}^{H+}$  [6] ( $q_{\text{max}}^{H+} = +0,11$  - максимальные заряды на атомах водорода,  $pK_a$ - универсальный показатель кислотности см. табл.1-3), которая удачно использовалась, например, в работе [7], находим значения кислотной силы этих соединений, равные  $pK_a = 31$ .

**Таблица 1 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы 3-метилбицикло[4.1.0]гептана**

| Длины связей | R, А | Валентные углы   | Град |
|--------------|------|------------------|------|
| H(2)-C(1)    | 1.11 | H(2)-C(1)-C(5)   | 110  |
| H(3)-C(1)    | 1.11 | H(3)-C(1)-C(5)   | 111  |
| H(4)-C(1)    | 1.11 | H(4)-C(1)-C(5)   | 110  |
| C(1)-C(5)    | 1.51 | C(6)-C(5)-C(1)   | 110  |
| C(5)-C(6)    | 1.52 | C(7)-C(6)-C(5)   | 113  |
| C(6)-C(7)    | 1.49 | C(8)-C(7)-C(6)   | 120  |
| C(7)-C(8)    | 1.51 | C(9)-C(8)-C(7)   | 120  |
| C(8)-C(9)    | 1.49 | C(10)-C(9)-C(8)  | 113  |
| C(9)-C(10)   | 1.51 | C(11)-C(9)-C(8)  | 60   |
| C(10)-C(5)   | 1.52 | H(12)-C(5)-C(1)  | 109  |
| C(5)-H(12)   | 1.12 | H(13)-C(6)-C(5)  | 109  |
| C(6)-H(13)   | 1.12 | H(14)-C(6)-C(5)  | 109  |
| C(6)-H(14)   | 1.12 | H(15)-C(7)-C(6)  | 112  |
| C(7)-H(15)   | 1.10 | H(16)-C(8)-C(7)  | 117  |
| C(8)-H(16)   | 1.10 | H(17)-C(9)-C(8)  | 111  |
| C(9)-H(17)   | 1.12 | H(18)-C(9)-C(8)  | 109  |
| C(9)-H(18)   | 1.12 | H(19)-C(10)-C(5) | 110  |
| C(10)-H(19)  | 1.12 | H(20)-C(10)-C(5) | 109  |
| C(10)-H(20)  | 1.12 | H(21)-C(11)-C(7) | 119  |
| C(11)-C(7)   | 1.50 | H(22)-C(11)-C(7) | 119  |
| C(11)-C(8)   | 1.50 |                  |      |
| C(11)-H(21)  | 1.10 |                  |      |
| C(11)-H(22)  | 1.10 |                  |      |

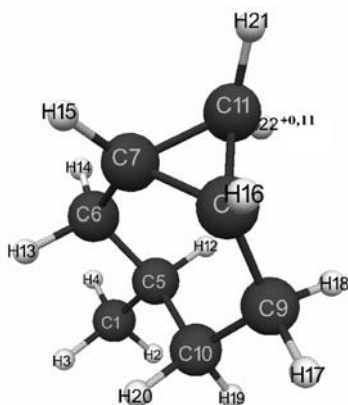


Рис. 1 - Геометрическое и электронное строение молекулы 3-метилбicyclo[4.1.0]гептана ( $E_0 = -117426$  кДж/моль,  $E_{эл} = -618202$  кДж/моль)

Таблица 2 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы 1-метилбicyclo[6.1.0]октана

| Длины связей | R, Å | Валентные углы  | Град |
|--------------|------|-----------------|------|
| C(2)-C(1)    | 1.50 | C(1)-C(2)-C(3)  | 117  |
| C(3)-C(2)    | 1.52 | C(2)-C(3)-C(4)  | 120  |
| C(4)-C(3)    | 1.50 | C(3)-C(4)-C(5)  | 113  |
| C(5)-C(4)    | 1.52 | C(4)-C(5)-C(6)  | 115  |
| C(7)-C(5)    | 1.51 | C(5)-C(7)-C(6)  | 115  |
| C(1)-C(6)    | 1.52 | C(7)-C(6)-C(1)  | 115  |
| C(2)-C(8)    | 1.49 | C(8)-C(2)-C(9)  | 117  |
| C(2)-C(9)    | 1.51 | C(4)-C(3)-C(9)  | 119  |
| C(3)-C(9)    | 1.50 | C(9)-C(7)-C(10) | 122  |
| H(10)-C(1)   | 1.12 | C(1)-C(2)-C(9)  | 119  |
| H(19)-C(1)   | 1.12 | C(2)-C(1)-H(10) | 109  |
| H(18)-C(3)   | 1.11 | C(2)-C(1)-H(19) | 109  |
| H(20)-C(4)   | 1.12 | C(2)-C(3)-H(18) | 119  |
| H(14)-C(4)   | 1.12 | C(3)-C(4)-H(20) | 108  |
| H(21)-C(5)   | 1.12 | C(3)-C(4)-H(14) | 109  |
| H(13)-C(5)   | 1.12 | C(4)-C(5)-H(21) | 109  |
| H(23)-C(7)   | 1.12 | C(4)-C(5)-H(13) | 108  |
| H(12)-C(7)   | 1.12 | C(5)-C(7)-H(23) | 109  |
| H(22)-C(6)   | 1.12 | C(5)-C(7)-H(12) | 108  |
| H(11)-C(6)   | 1.12 | C(7)-C(6)-H(22) | 108  |
| H(17)-C(8)   | 1.12 | C(7)-C(6)-H(11) | 109  |
| H(24)-C(8)   | 1.12 | C(2)-C(8)-H(17) | 110  |
| H(16)-C(8)   | 1.12 | C(2)-C(8)-H(16) | 110  |
| H(15)-C(9)   | 1.10 | C(2)-C(8)-H(15) | 111  |
| H(25)-C(9)   | 1.10 | C(2)-C(9)-H(15) | 119  |
|              |      | C(2)-C(9)-H(25) | 118  |

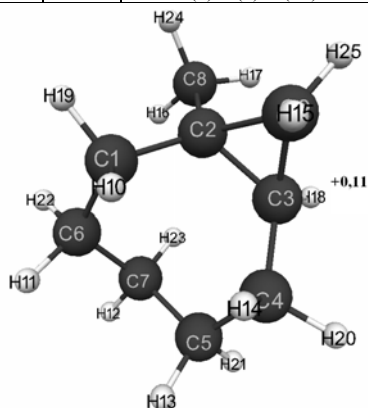


Рис. 2 - Геометрическое и электронное строение молекулы 1-метилбicyclo[6.1.0]октана ( $E_0 = -117876$  кДж/моль,  $E_{эл} = -612806$  кДж/моль)

Таблица 3 - Общая энергия ( $E_0$ ), электронная энергия ( $E_{эл}$ ), максимальный заряд на атоме водорода ( $q_{max}^{H^+}$ ) и универсальный показатель кислотности (pKa) молекул

| Мономер                             | - $E_0$<br>(кДж/<br>моль) | - $E_{эл}$<br>(кДж/<br>моль) | $q_{max}^{H^+}$ | pKa |
|-------------------------------------|---------------------------|------------------------------|-----------------|-----|
| 3-метил<br>бicyclo<br>[4.1.0]гептан | -117426                   | -117876                      | +0,11           | 31  |
| 1-метил<br>бicyclo<br>[6.1.0]октан  | -618202                   | -612806                      | +0,11           | 31  |

Таким образом, нами впервые выполнен квантово-химический расчет мономеров катионной полимеризации с малыми циклами 3-метилбicyclo[4,1,0]гептана и 1-метилбicyclo[6,1,0]октана методом AM1. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение исследуемых соединений. Теоретически оценены их кислотные силы  $pKa=31$ . Установлено, что 3-метилбicyclo[4.1.0]гептан и 1-метилбicyclo[6.1.0]октан относятся к классу очень слабых Н-кислот ( $pKa>14$ ). Кроме того, замечено, что независимо от местоположения метильной группы в цикле кислотная сила этих соединений не меняется независимо от количества атомов углерода в цикле.

## Литература

1. Pinazzi C. P., Brossas J., Brosse J.C., Clouet F., Compt. Rend. Acad. Sci., Paris, 272, 2131 (1971).
2. Дж. Кеннеди. Катионная полимеризация олефинов / Дж. Кеннеди. – М., 1978.-431 с.
3. Pinazzi C. P., Brossas J., Brosse J.C., Pleurdeau A., Makromol. Chem., 144, 155 (1971).
4. M.W.Shmidt, 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).
5. В.М. Bode and M.S. Gordon J. Mol. Graphics Mod., 16, 1998, 133-138.
6. 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
7. Бабкин В.А., Игнатов А.В., Барановский Н.А., Петров А.С., Стоянов О.В., Заиков Г.Е., Белоусов А.С. Квантово-химическое моделирование молекул п-метилстирола и п-трет-бутилстирола методом AM1 г. Казань. Вестник Казанского технологического университета. 2013г., Т16, №13, с.113-115.