

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

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА КИСЛОТНОЙ СИЛЫ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ МОЛЕКУЛ ЭКЗО-ДИЦИКЛОПЕНАДИЕНА, ЭНДО-ДИЦИКЛОПЕНАДИЕНА И 9,10-ДИГИДРО-ЭНДО-ДИЦИКЛОПЕНАДИЕНА МЕТОДОМ AB INITIO

Ключевые слова: квантово-химический расчет, метод AB INITIO, экзо-дициклопентадиен, эндо-дициклопентадиен и 9,10-дигидро-эндо-дициклопентадиен, кислотная сила.

Впервые выполнен квантово-химический расчет молекулы экзо-дициклопентадиена, эндо-дициклопентадиена и 9,10-дигидро-эндо-дициклопентадиена методом AB INITIO в базе 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 экзо-дициклопентадиена, эндо-дициклопентадиена и 9,10-дигидро-эндо-дициклопентадиена относится к классу очень слабых кислот ($pK_a > 14$)

Keywords: quantum chemical calculation, method AB INITIO, ekzo-dicyclopentadien, endo-dicyclopentadien and 9,10-digidro-endo-dicyclopentadien, acid strength

For the first time it is executed quantum chemical calculation of a molecule of ekzo-dicyclopentadien, endo-dicyclopentadien and 9,10-digidro-endo-dicyclopentadien method AB INITIO with optimization of geometry on all parameters. The optimized geometrical and electronic structure of this connection is received. Acid force of ekzo-dicyclopentadien, endo-dicyclopentadien and 9,10-digidro-endo-dicyclopentadien 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 экзо-дициклопентадиена [1], эндо-дициклопентадиена и 9,10-дигидро-эндо-дициклопентадиена методом AB INITIO в базе 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 экзо-дициклопентадиена, эндо-дициклопентадиена и 9,10-дигидро-эндо-дициклопентадиена получена методом AB INITIO в базе 6-311G** и показаны на рис.1-3 и в табл.1-4.

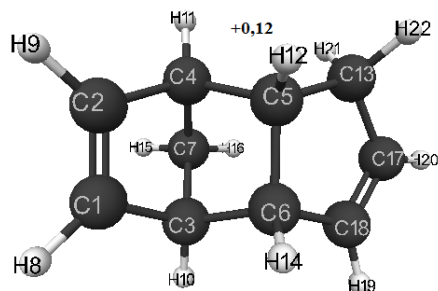


Рис. 1 - Геометрическое и электронное строение молекулы экзо-дициклопентадиена ($E_0 = -1010863$ кДж/моль, $E_{эл} = -2406993$ кДж/моль)

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

Длины связей	R, Å	Валентные углы	Град
C(2)-C(1)	1,32	C(2)-C(1)-C(3)	108
C(3)-C(1)	1,52	C(1)-C(2)-C(4)	108
C(4)-C(2)	1,52	C(3)-C(7)-C(4)	94
C(4)-C(7)	1,54	C(2)-C(4)-C(5)	106
C(5)-C(4)	1,56	C(3)-C(6)-C(5)	103
C(5)-C(6)	1,57	C(1)-C(3)-C(6)	106
C(6)-C(3)	1,56	C(17)-C(18)-C(6)	113
C(6)-C(18)	1,51	C(1)-C(3)-C(7)	100
C(7)-C(3)	1,54	C(2)-C(1)-H(8)	127
H(8)-C(1)	1,07	C(1)-C(2)-H(9)	127
H(9)-C(2)	1,07	C(1)-C(3)-H(10)	116
H(10)-C(3)	1,08	C(2)-C(4)-H(11)	116
H(11)-C(4)	1,08	C(4)-C(5)-H(12)	110
H(12)-C(5)	1,08	C(4)-C(5)-C(13)	115
C(13)-C(5)	1,55	C(3)-C(6)-H(14)	110
H(14)-C(6)	1,09	C(3)-C(7)-H(15)	113
H(15)-C(7)	1,08	C(3)-C(7)-H(16)	114
H(16)-C(7)	1,08	C(5)-C(13)-C(17)	104
C(17)-C(13)	1,51	C(13)-C(17)-C(18)	113
C(18)-C(17)	1,32	C(17)-C(18)-H(19)	125
H(19)-C(18)	1,08	C(13)-C(17)-H(20)	123
H(20)-C(17)	1,08	C(5)-C(13)-H(21)	112
H(21)-C(13)	1,09	C(5)-C(13)-H(22)	112
H(22)-C(13)	1,09		

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 экзо-дициклопентадиена, эндо-дициклопентадиена и

9,10-дигидро-эндо-дициклопентадиена методом АВ INITIO в базе 6-311G**. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этого соединения. Теоретически оценена его кислотная сила $pK_a = 33$. Установлено, что экзо-дициклопентадиен, эндо-дициклопентадиена и 9,10-дигидро-эндо-дициклопентадиена относится к классу очень слабых Н-кислот ($pK_a > 14$).

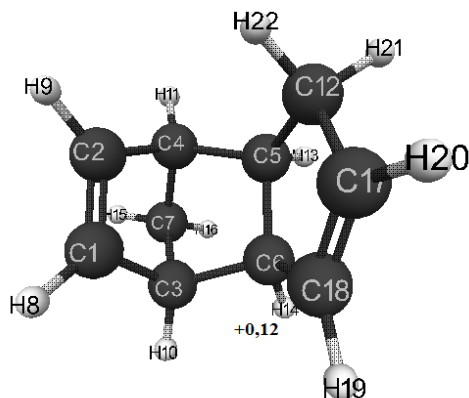


Рис. 2 - Геометрическое и электронное строение молекулы эндо-дициклопентадиена ($E_0 = -1010858$ кДж/моль, $E_{эл} = -2416525$ кДж/моль)

Таблица 2 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы эндо-дициклопентадиена

Длины связей	R, Å	Валентные углы	Град
C(2)-C(1)	1,32	C(2)-C(1)-C(3)	108
C(3)-C(1)	1,52	C(4)-C(7)-C(3)	94
C(3)-C(7)	1,54	C(1)-C(2)-C(4)	108
C(4)-C(2)	1,52	C(2)-C(4)-C(5)	108
C(5)-C(4)	1,56	C(4)-C(5)-C(6)	102
C(6)-C(5)	1,56	C(17)-C(18)-C(6)	113
C(6)-C(18)	1,51	C(2)-C(4)-C(7)	100
C(7)-C(4)	1,54	C(2)-C(1)-H(8)	127
H(8)-C(1)	1,07	C(1)-C(2)-H(9)	127
H(9)-C(2)	1,07	C(1)-C(3)-H(10)	116
H(10)-C(3)	1,08	C(2)-C(4)-H(11)	116
H(11)-C(4)	1,08	C(4)-C(5)-C(12)	118
C(12)-C(5)	1,55	C(4)-C(5)-H(13)	109
H(13)-C(5)	1,08	C(5)-C(6)-H(14)	112
H(14)-C(6)	1,09	C(4)-C(7)-H(15)	113
H(15)-C(7)	1,08	C(4)-C(7)-H(16)	113
H(16)-C(7)	1,09	C(5)-C(12)-C(17)	104
C(17)-C(12)	1,51	C(12)-C(17)-C(18)	113
C(18)-C(17)	1,32	C(17)-C(18)-H(19)	125
H(19)-C(18)	1,08	C(12)-C(17)-H(20)	122
H(20)-C(17)	1,08	C(5)-C(12)-H(21)	112
H(21)-C(12)	1,09	C(5)-C(12)-H(22)	113
H(22)-C(12)	1,09		

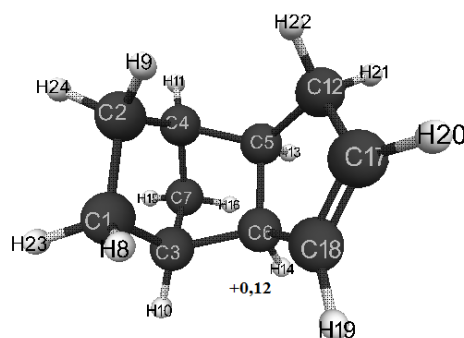


Рис. 3 - Геометрическое и электронное строение молекулы 9,10-дигидро-эндо-дициклопентадиена ($E_0 = -1014000$ кДж/моль, $E_{эл} = -2483928$ кДж/моль)

Таблица 3 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы 9,10-дигидро-эндо-дициклопентадиена

Длины связей	R, Å	Валентные углы	Град
C(2)-C(1)	1,56	C(2)-C(1)-C(3)	103
C(3)-C(1)	1,54	C(1)-C(2)-C(4)	104
C(4)-C(2)	1,54	C(3)-C(7)-C(4)	94
C(4)-C(7)	1,54	C(2)-C(4)-C(5)	112
C(5)-C(4)	1,54	C(3)-C(6)-C(5)	104
C(5)-C(6)	1,56	C(1)-C(3)-C(6)	111
C(6)-C(3)	1,55	C(17)-C(18)-C(6)	113
C(6)-C(18)	1,51	C(1)-C(3)-C(7)	101
C(7)-C(3)	1,54	C(2)-C(1)-H(8)	113
H(8)-C(1)	1,08	C(1)-C(2)-H(9)	112
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)	113
H(11)-C(4)	1,08	C(4)-C(5)-C(12)	119
C(12)-C(5)	1,55	C(4)-C(5)-H(13)	108
H(13)-C(5)	1,08	C(3)-C(6)-H(14)	109
H(14)-C(6)	1,09	C(3)-C(7)-H(15)	113
H(15)-C(7)	1,09	C(3)-C(7)-H(16)	114
H(16)-C(7)	1,09	C(5)-C(12)-C(17)	104
C(17)-C(12)	1,51	C(12)-C(17)-C(18)	113
C(18)-C(17)	1,32	C(17)-C(18)-H(19)	124
H(19)-C(18)	1,08	C(12)-C(17)-H(20)	122
H(20)-C(17)	1,08	C(5)-C(12)-H(21)	111
H(21)-C(12)	1,09	C(5)-C(12)-H(22)	113
H(22)-C(12)	1,09	C(2)-C(1)-H(23)	111
H(23)-C(1)	1,09	C(1)-C(2)-H(24)	111
H(24)-C(2)	1,09		

Таблица 4 - Общая энергия (E_0 , кДж/моль), максимальный заряд на атоме водорода (q_{max}^{H+}), универсальный показатель кислотности (pK_a) мономеров

№	Мономер	$-E_0$	q_{max}^{H+}	pK_a
1	экзо-дициклопентадиена	1014000	+0,12	33
2	эндо-дициклопентадиена	1010858	+0,12	33
3	9,10-дигидро-эндо-дициклопентадиена	1014000	+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 государственного архитектурно-строительного университета, Babkin_v.a@mail.ru; **Д. С. Андреев** - ст. гр. ПСК-51д Себряковского филиала Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета, power_words@mail.ru; **И. А. Короткова** – студ. гр. С-21д Себряковского филиала Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета; **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.