

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

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА КИСЛОТНОЙ СИЛЫ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ МОЛЕКУЛ 1,2-ДИГИДРО-ЭНДО-ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА И 2-ИЗОПРОПЕНИЛБИЦИКЛО[2,2,1]ГЕПТЕНА-5 МЕТОДОМ AB INITIO

Ключевые слова: квантово-химический расчет, метод AB INITIO, 1,2-дигидро-эндо-дициклопентадиен и 2-изопропенилбицикло[2,2,1]гептена-5, кислотная сила.

Впервые выполнен квантово-химический расчет молекулы 1,2-дигидро-эндо-дициклопентадиена и 2-изопропенилбицикло[2,2,1]гептена-5 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 ($pK_a = 34$). Установлено, что молекула 1,2-дигидро-эндо-дициклопентадиена и 2-изопропенилбицикло[2,2,1]гептена-5 относится к классу очень слабых кислот ($pK_a > 14$)

Keywords: quantum chemical calculation, method AB INITIO, 1,2-digidro-endo-dicyclopentadienand 2-izopropenilbicyclo[2,2,1]hepten-5, acid strength.

For the first time it is executed quantum chemical calculation of a molecule of 1,2-digidro-endo-dicyclopentadien and 2-izopropenilbicyclo[2,2,1]hepten-5 method AB INITIO with optimization of geometry on all parameters. The optimized geometrical and electronic structure of this connection is received. Acid force of 1,2-digidro-endo-dicyclopentadien and 2-izopropenilbicyclo[2,2,1]hepten-5 is theoretically appreciated. It is established, than it to relate to a class of very weak H-acids ($pK_a = +13$, where pK_a -universal index of acidity).

Введение

Целью настоящей работы является квантово-химический расчет молекул бициклических олефинов 1,2-дигидро-эндо-дициклопентадиена[1] и 2-изопропенилбицикло[2,2,1]гептена-5 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 1,2-дигидро-эндо-дициклопентадиена и 2-изопропенилбицикло[2,2,1]гептена-5 получена методом AB INITIO в базе 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] ($q_{max}^{H+} = +0,11$ - максимальный заряд на

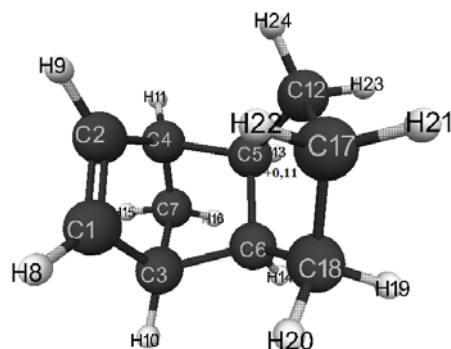


Рис. 1 - Геометрическое и электронное строение молекулы 1,2-дигидро-эндо-дициклопентадиена. ($E_0 = -1013961$ кДж/моль, $E_{эл} = -2486281$ кДж/моль)

Таблица 1 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы 1,2-дигидро-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(1)-C(2)-C(4)	108
C(4)-C(2)	1,52	C(3)-C(7)-C(4)	93
C(4)-C(7)	1,54	C(2)-C(4)-C(5)	109
C(5)-C(4)	1,56	C(3)-C(6)-C(5)	103
C(5)-C(6)	1,56	C(1)-C(3)-C(6)	109
C(6)-C(3)	1,56	C(17)-C(18)-C(6)	107
C(6)-C(18)	1,54	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)-C(12)	119
C(12)-C(5)	1,54	C(4)-C(5)-H(13)	108
H(13)-C(5)	1,09	C(3)-C(6)-H(14)	108
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)	113
H(16)-C(7)	1,09	C(5)-C(12)-C(17)	107
C(17)-C(12)	1,54	C(12)-C(17)-C(18)	105
C(18)-C(17)	1,54	C(17)-C(18)-H(19)	109
H(19)-C(18)	1,09	C(17)-C(18)-H(20)	112
H(20)-C(18)	1,09	C(12)-C(17)-H(21)	112
H(21)-C(17)	1,09	C(12)-C(17)-H(22)	110
H(22)-C(17)	1,08	C(5)-C(12)-H(23)	109
H(23)-C(12)	1,09	C(5)-C(12)-H(24)	113
H(24)-C(12)	1,09		

атоме водорода, pK_a - универсальный показатель кислотности см. табл.1-2), которая с успехом используется, например, в работах [5-9], находим значение кислотной силы равное $pK_a = 34$.

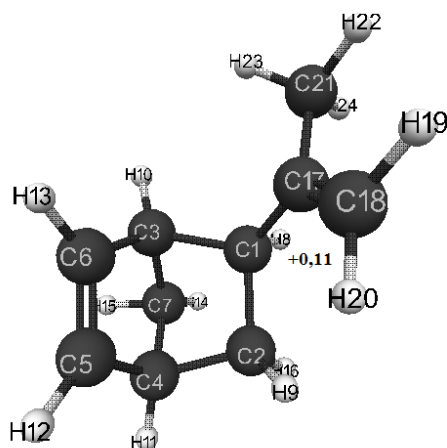


Рис. 2 - Геометрическое и электронное строение молекулы 2-изопропенилбицикло[2,2,1]гептена-5 ($E_0 = -1013911$ кДж/моль, $E_{эл} = -2425388$ кДж/моль)

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

Длины связей	R, Å	Валентные углы	Град
C(2)-C(1)	1,56	C(2)-C(1)-C(3)	102
C(3)-C(1)	1,57	C(5)-C(6)-C(3)	108
C(3)-C(6)	1,52	C(1)-C(2)-C(4)	103
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)	101
C(7)-C(4)	1,54	C(1)-C(3)-C(7)	100
C(7)-C(3)	1,54	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)	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)	114
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)	110
H(16)-C(2)	1,09	C(2)-C(1)-C(17)	119
C(17)-C(1)	1,52	C(1)-C(17)-C(18)	125
C(18)-C(17)	1,32	C(17)-C(18)-H(19)	121
H(19)-C(18)	1,08	C(17)-C(18)-H(20)	123
H(20)-C(18)	1,07	C(1)-C(17)-C(21)	114
C(21)-C(17)	1,51	C(17)-C(21)-H(22)	111
H(22)-C(21)	1,08	C(17)-C(21)-H(23)	111
H(23)-C(21)	1,09	C(17)-C(21)-H(24)	111
H(24)-C(21)	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	1,2-дигидро-эндо-дициклопентадиена	1013961	+0,11	34
2	2-изопропенил-бицикло[2,2,1]гептена-5	1013911	+0,11	34

Таким образом, нами впервые выполнен квантово-химический расчет молекулы 1,2-дигидро-эндо-дициклопентадиена и 2-изопропенил-бицикло[2,2,1]гептена-5 методом AB INITIO в базе 6-311G**. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этого соединения. Теоретически оценена его кислотная сила pKa = 34. Установлено, что 1,2-дигидро-эндо-дициклопентадиен и 2-изопропенил-бицикло[2,2,1]гептена-5 относится к классу очень слабых Н-кислот (pKa > 14).

Литература

1. Дж. Кеннеди. *Катионная полимеризация олефинов*. Изд-во «Мир» – М., 1978. – 431 с.
2. M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Elbert, M.S. Gordon, and others. 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 others. 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 AB 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 AB 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 AB 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 AB 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 AB 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; В. Т. Фомичев - д-р. техн. наук, зав. кав. общей и прикладной химии Волгоградского госуд. архитектурно-строительного ун-та valerifomichev@yandex.ru, 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.