

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

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА КИСЛОТНОЙ СИЛЫ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ МОЛЕКУЛ 2-МЕТИЛБИЦИКЛО[2,2,1]ГЕПТАНА И β -ПИНАНА МЕТОДОМ AB INITIO

Ключевые слова: квантово-химический расчет, метод AB INITIO, 2-метилбицикло[2,2,1]гептан и β -пинена, кислотная сила.

Впервые выполнен квантово-химический расчет молекулы 2-метилбицикло[2,2,1]гептана и β -пинена методом AB 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-метилбицикло[2,2,1]гептана и β -пинена относится к классу очень слабых кислот ($pK_a > 14$).

Keywords: quantum chemical calculation, method AB INITIO, 2-methylbicyclo[2,2,1]heptan and β -pinen, acid strength.

For the first time it is executed quantum chemical calculation of a molecule of 2-methylbicyclo[2,2,1]heptan and β -pinen method AB INITIO with optimization of geometry on all parameters. The optimized geometrical and electronic structure of this connection is received. Acid force of 2-methylbicyclo[2,2,1]heptan and β -pinen 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-метилбицикло [2,2,1]гептана [1] и β -пинена [1] методом AB 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-метилбицикло[2,2,1]гептана и β -пинена получена методом AB INITIO в базисе 6-311G** и показаны на рис.1-2 и в табл.1-2.

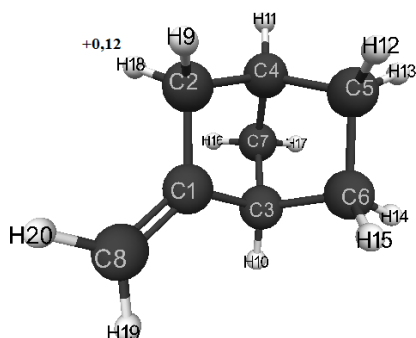


Рис. 1 - Геометрическое и электронное строение молекулы 2-метилбицикло[2,2,1]гептана ($E_0 = -812409$ кДж/моль, $E_{эл} = -1826171$ кДж/моль)

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 $pK_a = 33$.

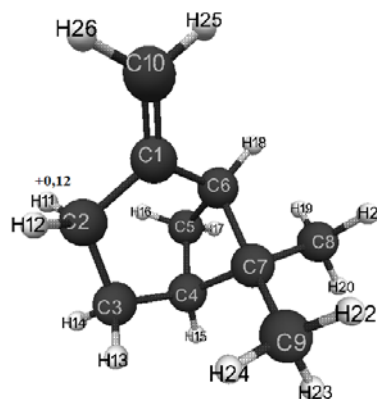


Рис. 2 - Геометрическое и электронное строение молекулы β -пинена ($E_0 = -1016993$ кДж/моль, $E_{эл} = -2512632$ кДж/моль)

Таблица 1 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы 2-метилбицикло[2,2,1]гептана

Длины связей	R, Å	Валентные углы	Град
C(2)-C(1)	1,53	C(2)-C(1)-C(3)	106
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)	102
C(4)-C(2)	1,54	C(2)-C(4)-C(5)	109
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)	108
C(6)-C(3)	1,55	C(2)-C(4)-C(7)	101
C(7)-C(4)	1,54	C(2)-C(1)-C(8)	127
C(8)-C(1)	1,32	C(1)-C(2)-H(9)	113
H(9)-C(2)	1,09	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)	112
H(15)-C(6)	1,08	C(4)-C(7)-H(16)	113
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(1)-C(8)-H(19)	122
H(19)-C(8)	1,08	C(1)-C(8)-H(20)	122
H(20)-C(8)	1,08		

Таблица 2 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы β -пинена

Длины связей	R, Å	Валентные углы	Град
C(2)-C(1)	1,53	C(1)-C(2)-C(3)	113
C(3)-C(2)	1,55	C(2)-C(3)-C(4)	112
C(4)-C(3)	1,53	C(3)-C(4)-C(5)	109
C(5)-C(4)	1,55	C(1)-C(6)-C(5)	109
C(5)-C(6)	1,55	C(2)-C(1)-C(6)	114
C(6)-C(1)	1,51	C(4)-C(7)-C(6)	85
C(6)-C(7)	1,57	C(3)-C(4)-C(7)	111
C(7)-C(4)	1,56	C(4)-C(7)-C(8)	112
C(8)-C(7)	1,53	C(4)-C(7)-C(9)	119
C(9)-C(7)	1,53	C(2)-C(1)-C(10)	123
C(10)-C(1)	1,32	C(1)-C(2)-H(11)	107
H(11)-C(2)	1,09	C(1)-C(2)-H(12)	110
H(12)-C(2)	1,08	C(2)-C(3)-H(13)	111
H(13)-C(3)	1,09	C(2)-C(3)-H(14)	109
H(14)-C(3)	1,09	C(3)-C(4)-H(15)	111
H(15)-C(4)	1,09	C(4)-C(5)-H(16)	118
H(16)-C(5)	1,08	C(4)-C(5)-H(17)	113
H(17)-C(5)	1,08	C(1)-C(6)-H(18)	112
H(18)-C(6)	1,08	C(7)-C(8)-H(19)	113
H(19)-C(8)	1,08	C(7)-C(8)-H(20)	110
H(20)-C(8)	1,09	C(7)-C(8)-H(21)	110
H(21)-C(8)	1,09	C(7)-C(9)-H(22)	110
H(22)-C(9)	1,09	C(7)-C(9)-H(23)	110
H(23)-C(9)	1,09	C(7)-C(9)-H(24)	114
H(24)-C(9)	1,08	C(1)-C(10)-H(25)	121
H(25)-C(10)	1,08	C(1)-C(10)-H(26)	122
H(26)-C(10)	1,08		

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-метилбицикло[2,2,1]гептана	812409	+0,12	33
2	β -пинена	1016993	+0,12	33

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

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 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 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.