

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

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ МОЛЕКУЛЫ 2,3-ДИМЕТИЛБУТАДИЕНА-1,3, АЛЛОЦИМЕНА И ХЛОРОПРЕНА МЕТОДОМ MNDO

Ключевые слова: квантово-химический расчет, метод MNDO, 2,3-диметилбутадиен-1,3, аллоцимена и хлоропрена, кислотная сила.

Впервые выполнен квантово-химический расчет молекулы 2,3-диметилбутадиена-1,3, аллоцимена и хлоропрена методом MNDO с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этого соединения. Теоретически оценена его кислотная сила ($32 \leq pK_a \leq 36$). Установлено, что молекула 2,3-диметилбутадиена-1,3, аллоцимена и хлоропрена относится к классу очень слабых кислот ($pK_a > 14$).

Keywords: quantum chemical calculation, method MNDO, 2,3-dimethylbutadiene-1,3, allotsimene and chloroprene, acid strength.

For the first time it is executed quantum chemical calculation of a molecule of 2,3-dimethylbutadiene-1,3, allotsimene and chloroprene method MNDO with optimization of geometry on all parameters. The optimized geometrical and electronic structure of this connection is received. Acid force of 2,3-dimethylbutadiene-1,3, allotsimene and chloroprene is theoretically appreciated. It is established, that it to relate to a class of very weak H-acids ($pK_a = +36$, where pK_a -universal index of acidity).

Введение

Целью настоящей работы является квантово-химический расчет молекулы 2,3-диметилбутадиена-1,3, аллоцимена и хлоропрена [1] методом MNDO 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 2,3-диметилбутадиена-1,3, аллоцимена и хлоропрена получена методом MNDO и показаны на рис. 1-3 и в табл. 1-4. Используя известную формулу [4] $pK_a = 42,11 - 147,18 q_{\max}^{H+}$ ($+0,04 \leq q_{\max}^{H+} \leq +0,07$ - максимальный заряд на атоме водорода, pK_a - универсальный показатель кислотности см. табл.1-4), которая с успехом используется, например, в работах [5-14], находим значение кислотной силы равное $32 \leq pK_a \leq 36$.

Таким образом, нами впервые выполнен квантово-химический расчет молекулы 2,3-диметилбутадиена-1,3, аллоцимена и хлоропрена методом MNDO. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этого соединения. Теоретически оценена его кислотная сила $pK_a = 36$. Установлено, что 2,3-диметилбутадиен-1,3, аллоцимена и хлоропрена относится к классу очень слабых H-кислот ($pK_a > 14$).

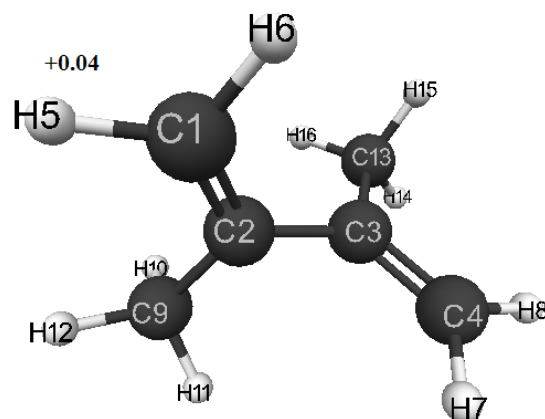


Рис. 1 - Геометрическое и электронное строение молекулы 2,3-диметилбутадиена-1,3 ($E_0 = -87497$ кДж/моль, $E_{эл} = -364900$ кДж/моль)

Таблица 1 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы 2,3-диметилбутадиена-1,3

Длины связей	R, Å	Валентные углы	Град
C(2)-C(1)	1,35	C(1)-C(2)-C(3)	121
C(3)-C(2)	1,49	C(2)-C(3)-C(4)	121
C(4)-C(3)	1,35	C(2)-C(1)-H(5)	124
H(5)-C(1)	1,09	C(2)-C(1)-H(6)	123
H(6)-C(1)	1,09	C(3)-C(4)-H(7)	124
H(7)-C(4)	1,09	C(3)-C(4)-H(8)	123
H(8)-C(4)	1,09	C(1)-C(2)-C(9)	123
C(9)-C(2)	1,51	C(2)-C(9)-H(10)	111
H(10)-C(9)	1,11	C(2)-C(9)-H(11)	111
H(11)-C(9)	1,11	C(2)-C(9)-H(12)	112
H(12)-C(9)	1,11	C(2)-C(3)-C(13)	117
C(13)-C(3)	1,51	C(3)-C(13)-H(14)	112
H(14)-C(13)	1,11	C(3)-C(13)-H(15)	110
H(15)-C(13)	1,11	C(3)-C(13)-H(16)	112
H(16)-C(13)	1,11		

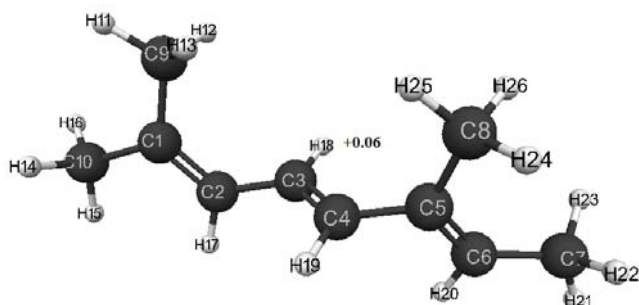


Рис. 2 - Геометрическое и электронное строение молекулы аллоцимена ($E_0 = -144975$ кДж/моль, $E_{эл} = -750800$ кДж/моль)

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

Длины связей	R, Å	Валентные углы	Град
C(2)-C(1)	1,36	C(1)-C(2)-C(3)	127
C(3)-C(2)	1,47	C(2)-C(3)-C(4)	125
C(4)-C(3)	1,35	C(3)-C(4)-C(5)	126
C(5)-C(4)	1,48	C(4)-C(5)-C(6)	120
C(6)-C(5)	1,36	C(5)-C(6)-C(7)	128
C(7)-C(6)	1,50	C(4)-C(5)-C(8)	116
C(8)-C(5)	1,51	C(2)-C(1)-C(9)	123
C(9)-C(1)	1,51	C(2)-C(1)-C(10)	121
C(10)-C(1)	1,51	C(1)-C(9)-H(11)	112
H(11)-C(9)	1,11	C(1)-C(9)-H(12)	111
H(12)-C(9)	1,11	C(1)-C(9)-H(13)	111
H(13)-C(9)	1,11	C(1)-C(10)-H(14)	111
H(14)-C(10)	1,11	C(1)-C(10)-H(15)	113
H(15)-C(10)	1,11	C(1)-C(10)-H(16)	111
H(16)-C(10)	1,11	C(1)-C(2)-H(17)	120
H(17)-C(2)	1,10	C(2)-C(3)-H(18)	114
H(18)-C(3)	1,10	C(3)-C(4)-H(19)	121
H(19)-C(4)	1,10	C(5)-C(6)-H(20)	119
H(20)-C(6)	1,10	C(6)-C(7)-H(21)	111
H(21)-C(7)	1,11	C(6)-C(7)-H(22)	112
H(22)-C(7)	1,11	C(6)-C(7)-H(23)	111
H(23)-C(7)	1,11	C(5)-C(8)-H(24)	111
H(24)-C(8)	1,11	C(5)-C(8)-H(25)	112
H(25)-C(8)	1,11	C(5)-C(8)-H(26)	111
H(26)-C(8)	1,11		

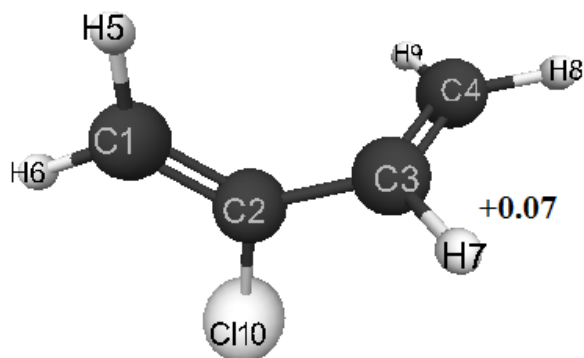


Рис. 3 - Геометрическое и электронное строение молекулы хлоропрена ($E_0 = -90144$ кДж/моль, $E_{эл} = -272226$ кДж/моль)

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

Длины связей	R, Å	Валентные углы	Град
C(2)-C(1)	1,34	C(1)-C(2)-C(3)	128
C(3)-C(2)	1,47	C(2)-C(3)-C(4)	126
C(4)-C(3)	1,34	C(2)-C(1)-H(5)	122
H(5)-C(1)	1,09	C(2)-C(1)-H(6)	124
H(6)-C(1)	1,09	C(2)-C(3)-H(7)	114
H(7)-C(3)	1,10	C(3)-C(4)-H(8)	122
H(8)-C(4)	1,09	C(3)-C(4)-H(9)	124
H(9)-C(4)	1,09	C(1)-C(2)-CL(10)	119
CL(10)-C(2)	1,77		

Таблица 4 - 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	2,3-диметил-бутадиен-1,3	87497	+0,04	36
2	аллоцимен	144975	+0,06	33
3	хлоропрен	90144	+0,07	32

Литература

- Дж Кеннеди. Катионная полимеризация олефинов. Изд-во «Мир»– М., 1978. – 431 с.
- 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
- B.M. Bode and M.S. Gordon. MacMolPlt: A Graphical User Interface for GAMESS. *J. Molec. Graphics.* №16. P. 133-138, 1998.
- V.A. Babkin, R.G. Fedunov, K.S. Minsker. and anothers. Oxidation communication, 2002, №1, 25, 21-47.
- В.А. Бабкин, В.В. Трифионов, Г.Е. Заиков, С.Ю. Софьина. Квантово-химический расчет молекулы о-аллилоксистирола методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* Т. 15, №13, с. 166-167, 2012.
- В.А. Бабкин, В.В. Трифионов, С.Н. Русанова, Г.Е. Заиков. Квантово-химический расчет молекулы п-аллилоксистирола методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* Т. 15, №13, с. 168, 2012.
- В.А. Бабкин, В.В. Трифионов, Г.А. Заиков, Л.Е. Кузнецова. Квантово-химический расчет молекулы транс-изосафрола методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* Т. 15, №13, с. 169-170, 2012.
- В.А. Бабкин, Д.С. Андреев, Е.С. Титова, И.Ю. Каменева, А.И. Рахимов, Г.Е. Заиков, Л.Е. Кузнецова. Оценка кислотной силы некоторых фторсодержащих пиримидинов методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* Т. 15, №14, с. 16-18, 2012.
- В.А. Бабкин, И.А. Короткова, Е.С. Титова, Г.Е. Заиков, О.В. Стоянов, Д.С. Андреев. Теоретическая оценка кислотной силы некоторых пиримидинов методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* Т. 15, №20, с. 17-21, 2012.
- В.А. Бабкин, И.А. Короткова, Е.С. Титова, Г.Е. Заиков, О.В. Стоянов, Д.С. Андреев. Квантовохимический

расчет некоторых пиримидинов методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та*. Т. 15, №21, с. 7-10, 2012.

11. В.А. Бабкин, А.В. Игнатов, А.Н. Игнатов, М.Н. Гулюкин, В.Ю. Дмитриев, О.В. Стоянов, Г.Е. Заиков. Квантовохимический расчет некоторых молекул триборолов. *Вестн. Казан. технол. ун-та*. Т. 16, №2, с. 15-17, 2013.
12. В.А. Бабкин, Д.С. Андреев, А.В. Игнатов, О.В. Стоянов, Г.Е. Заиков. Квантово-химическое изучение механизма протонирования 4-метилпентена-1 методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та*. Т. 16, №3, с.11-16, 2013.
13. В.А. Бабкин, Д.С. Андреев, А.В. Игнатов, О.В. Стоянов, Г.Е. Заиков. Квантово-химическое изучение механизма протонирования 4-метилгексена-1 методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та*. Т. 16, №3, с.16-19, 2013.
14. В.А. Бабкин, Д.С. Андреев, А.В. Игнатов, О.В. Стоянов, Г.Е. Заиков. Квантово-химическое изучение механизма протонирования 4,4-диметилпентена-1 методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та*. Т. 16, №4, с.23-25, 2013.

© **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** - студ. Себряковского филиала Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета, power_words@mail.ru; **О. В. Стоянов** – д-р техн. 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.