

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

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ ДИЗАЙН НЕКОТОРЫХ МОЛЕКУЛ ПРОИЗВОДНЫХ ДИМЕТИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНА

Ключевые слова: квантово-химический расчет, метод AB INITIO, 1,2-диметилциклопентадиен, 2,3-диметилциклопентадиен, 1,3-диметилциклопентадиен, кислотная сила.

*Впервые выполнен квантово-химический расчет некоторых молекул диметилпентадиенов, и в частности, 1,2-диметилциклопентадиена, 2,3-диметилциклопентадиена и 1,3-диметилциклопентадиена методом AB INITIO в базе 6-311G** с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этих соединений. Теоретически оценена их кислотная сила (pKa = 33, 34, 34). Установлено, что молекулы 1,2-диметилциклопентадиена, 2,3-диметилциклопентадиена и 1,3-диметилциклопентадиена относятся к классу очень слабых кислот (pKa > 14).*

Keywords: quantum chemical calculation, method AB INITIO, 1,2-dimethylcyclopentadiene, 2,3-dimethylcyclopentadiene, 1,3-dimethylcyclopentadiene, acid strength.

*For the first time it is executed quantum chemical calculation of the molecules of some dimethylpentadienes, in particular 1,2-dimethylcyclopentadiene, 2,3-dimethylcyclopentadiene and 1,3-dimethylcyclopentadiene method AB INITIO in basis 6-311G** with optimization of geometry on all parameters. The optimized geometrical and electronic structure of these connections is received. Acid forces of 1,2-dimethylcyclopentadiene, 2,3-dimethylcyclopentadiene and 1,3-dimethylcyclopentadiene are theoretically appreciated. It is established, that it to relate to a class of very weak H-acids (pKa = +33, +34, +34 where pKa-universal index of acidity).*

Введение

Впервые полимеризацию 1,2-диметилциклопентадиена, 2,3-диметилциклопентадиена и 1,3-диметилциклопентадиена изучили Азо и Охара в работе [1]. 1,3-диметилциклопентадиен наиболее устойчивый среди семи возможных диметилпентадиенов, и легко может быть получен в чистом виде. Полимеризацию проводили в среде толуола и метиленхлорида при 0 и -78°C в присутствии катализаторов BF₃ • OEt₂, SnCl₄ и TiCl₄. Реакция доходила до высоких степеней превращения, и продукты имели характеристическую вязкость предела 0,1 – 1,0. Все полимеры были растворимы. Как и для полициклопентадиена и его монозамещённых производных, характеристическая вязкость этих полимеров зависит от природы инициатора и катализатора, и уменьшается в ряду BF₃ • OEt₂, SnCl₄ и TiCl₄, причём, с понижением температуры и полярности растворителя, вязкость полимера возрастает [2]. Микроструктура цепей полученных полимеров изучена спектроскопически. В ИК-спектрах присутствуют полосы поглощения триметилпентадиенов, двойных связей и метильных групп двух типов. Чёткие сигналы ЯМР свидетельствуют об одинаковом количестве метильных протонов у насыщенного и ненасыщенного атомов углерода (CH₃ – C при 0,96 м.д. и CH₃ – C = C при 1,66 м.д.) и близком к теоретически рассчитанному отношению (10) общего числа протонов к числу протонов в ненасыщенном положении. Эти данные свидетельствуют об отсутствии изомеризации как в ходе полимеризации, так и после её завершения [2].

При полимеризации 2,3-диметилциклопентадиена образуется полимер с существенным преобладанием 1,4-структуры. Очевидно, полимеризация протекает по стерически затруднённой пути [1, 2]. 1,2- диметилциклопентади-

ен также способен к катионной полимеризации, что практически все звенья цепи полимера присоединены по типу 3,4. По-видимому, система избегает неблагоприятных стерических препятствий и присоединения мономеров осуществляется в менее напряжённом 3,4-положении [1, 2]. Другая информация по механизмам элементарных актов вышеперечисленных диметилпентадиенов практически отсутствует, и в особенности это касается механизмов на электронном уровне.

В связи с этим, целью настоящей работы является квантово-химический расчет молекул 1,2-диметилциклопентадиена, 2,3-диметилциклопентадиена и 1,3-диметилциклопентадиена [2] методом AB INITIO в базе 6-311G** с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом, встроенным в PC GAMESS [3], в приближении изолированной молекулы в газовой фазе и теоретическая оценка их кислотной силы, как первого шага в изучении механизмов элементарных актов полимеризации этих мономеров. Для визуального представления модели молекул использовалась программа MacMolPlt [4].

Результаты расчетов

Оптимизированное геометрическое и электронное строение, общая энергия, электронная энергия молекул и заряды на атомах 1,2-диметилциклопентадиена, 2,3-диметилциклопентадиена и 1,3-диметилциклопентадиена, полученные методом AB INITIO в базе 6-311G**, показаны на рис.1-3 и в табл.1. Оптимизированные длины аналогичных связей изучаемых молекул диметилциклопентадиена, в принципе, одинаковы во всех трёх молекулах. Двойные связи C(1)-C(2) и C(3)-C(4) равны 1,33Å. Одинарные связи C(4)-C(10) и C(3)-C(9) (см. рис. 1), C(2)-C(3), C(3)-C(4), C(4)-C(5),

C(3)-C(11), C(2)-C(9) (см. рис. 2), C(2)-C(9), C(4)-C(11) (см. рис. 3) находятся в диапазоне 1,48-1,51 Å. Валентные углы в циклах C(1)-C(2)-C(3), C(2)-C(3)-C(4), C(1)-C(5)-C(4) и C(2)-C(1)-C(5) находятся в диапазоне от 103° до 110°. Валентные углы метильной группы во всех трёх моделях одинаковы и равны 111°. Углы типа C(1)-C(2)-C(8), C(2)-C(3)-C(9) и C(4)-C(10)-H(11) (см., например, рис. 1) находятся в диапазоне от 124° до 128°. Значение максимальных зарядов на атоме водорода также показано на рис. 1-3. Используя известную формулу $pK_a = 49.04 - 134.61 q_{\max}^{H^+}$ [5], используемую, например, в работах [6-31], ($q_{\max}^{H^+} = +0.12, +0.11, +0.11$ - максимальный заряд на атоме водорода, pK_a - универсальный показатель кислотности см. табл.1) находим значения кислотной силы равные $pK_a = 33$.

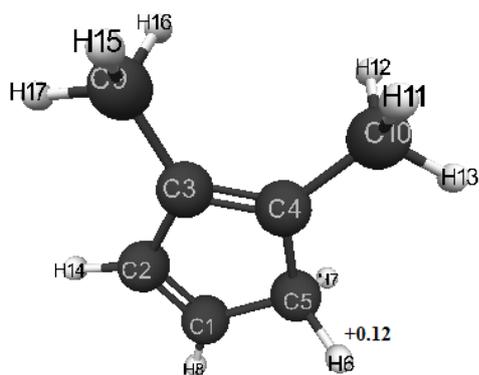


Рис. 1 - Геометрическое и электронное строение молекулы 1,2-диметилциклопентадиена.

($E_0 = -710070$ кДж/моль, $E_{эл} = -1462707$ кДж/моль)

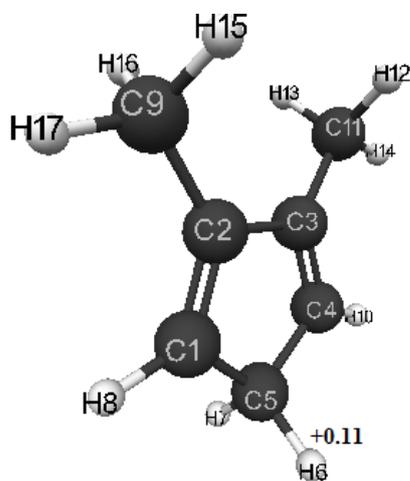


Рис. 2 - Геометрическое и электронное строение молекулы 2,3-диметилциклопентадиена.

($E_0 = -710083$ кДж/моль, $E_{эл} = -1462796$ кДж/моль)

Таким образом, нами впервые выполнен квантово-химический расчет молекул 1,2-диметилциклопентадиена, 2,3-диметилциклопентадиена и 1,3-диметилциклопентадиена методом АВ INITIO в базе 6-311G**. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этих соединений, тем самым исследован молекулярный дизайн некоторых производных диметилпентадиенов.

Теоретически оценена их кислотная сила, $pK_a = 33, 34, 34$. Из чего следует, что кислотная сила изучаемых диметилциклопентадиенов не зависит от местоположения метильной группы в цикле. Установлено, что 1,2-диметилциклопентадиена, 2,3-диметилциклопентадиена и 1,3-диметилциклопентадиена относятся к классу очень слабых Н-кислот ($pK_a > 14$).

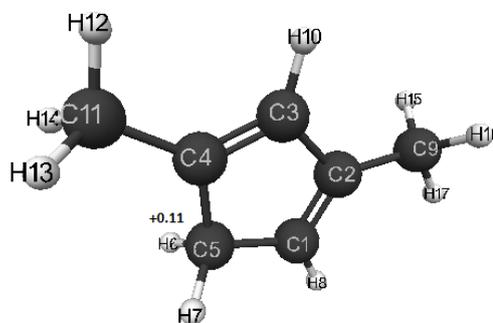


Рис. 3 - Геометрическое и электронное строение молекулы 1,3-диметилциклопентадиена.

($E_0 = -2009083$ кДж/моль, $E_{эл} = -3200295$ кДж/моль)

Таблица 1 - Заряды на атомах молекул диметилциклопентадиенов

1,2-диметилциклопентадиен (см. рис)		2,3-диметилциклопентадиен		1,3-диметилциклопентадиен	
C(1)	-0.16	C(1)	-0.16	C(1)	-0.18
C(2)	-0.07	C(2)	-0.11	C(2)	-0.10
C(3)	-0.13	C(3)	-0.11	C(3)	-0.09
C(4)	-0.19	C(4)	-0.16	C(4)	-0.17
C(5)	-0.09	C(5)	-0.11	C(5)	-0.10
H(6)	+0.12	H(6)	+0.11	H(6)	+0.11
H(7)	+0.12	H(7)	+0.11	H(7)	+0.11
H(8)	+0.09	H(8)	+0.09	H(8)	+0.08
C(9)	-0.18	C(9)	-0.17	C(9)	-0.17
C(10)	-0.19	H(10)	+0.09	H(10)	+0.08
H(11)	+0.10	C(11)	-0.17	C(11)	-0.17
H(12)	+0.11	H(12)	+0.10	H(12)	+0.10
H(13)	+0.09	H(13)	+0.10	H(13)	+0.10
H(14)	+0.08	H(14)	+0.10	H(14)	+0.10
H(15)	+0.11	H(15)	+0.10	H(15)	+0.10
H(16)	+0.11	H(16)	+0.10	H(16)	+0.10
H(17)	+0.09	H(17)	+0.10	H(17)	+0.10

Таблица 2 - Общая энергия (E_0), электронная энергия ($E_{эл}$), максимальный заряд на атоме водорода ($q_{\max}^{H^+}$) и универсальный показатель кислотности (pK_a) молекул диметилпентадиенов

№	Мономер	- E_0 (кДж/моль)	- $E_{эл}$ (кДж/моль)	$q_{\max}^{H^+}$	pK_a
1	1,2-диметилциклопентадиен	-710070	-1462707	+0,12	33
2	2,3-диметилциклопентадиен	-710083	-1462796	+0,11	34
3	1,3-диметилциклопентадиен	-2009083	-3200295	+0,11	34

Литература

1. Aso C., Ohara O., *ibid.*, 127, 78 (1969).
2. Кеннеди, Дж. Катионная полимеризация олефинов / Дж. Кеннеди. - М., 1978. - 431 с
3. M.W.Schmidt, 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).

4. Bode, V. M. and Gordon, M. S. J. Mol. Graphics Mod., 16, 1998, 133-138.
5. Babkin V.A., Fedunov R.G., Minsker K.S. and others. Oxidation communication, 2002, №1, 25, 21-47.
6. Бабкин В.А., Дмитриев В.Ю., Заиков Г.Е. Квантово-химический расчет молекулы α -глюкозы методом АВ INITIO. В сб.: Квантово-химический расчёт уникальных молекулярных систем Бабкин В.А. Под редакцией Бабкина В.А.. Волгоград, 2010. С. 16-18.
7. Бабкин В.А., Дмитриев В.Ю., Заиков Г.Е. Квантово-химический расчет молекулы мономера катионной полимеризации бутен-2. В сб.: Квантово-химический расчет уникальных молекулярных систем Бабкин В.А. Под редакцией Бабкина В.А.. Волгоград, 2010. С. 69-71.
8. Бабкин В.А., Андреев Д.С. Квантово-химический расчет молекулы 1-инденилиндена методом АВ INITIO. В сборнике: Квантово-химический расчёт уникальных молекулярных систем Бабкин В.А. Под редакцией Бабкина В.А.. Волгоград, 2010. С. 191-193.
9. Бабкин В.А., Андреев Д.С., Заиков Г.Е., Яруллин А.Ф. Квантово-химический расчёт некоторых молекул жидких кристаллов методом MNDO и АВ INITIO // Вестник Казан. технол. ун-та. 2012. Т. 15. № 8. С. 103-114.
10. Бабкин В.А., Андреев Д.С., Минскер К.С., Заиков Г.Е. Квантово-химический расчет молекулы ионолантаксиантисексантина полимеров методом АВ INITIO. В сб.: Социально-экономические и технологические проблемы развития строительного комплекса региона Наука. Практика. Образование. Волгоград, 2011. С. 237-241.
11. Бабкин В.А., Андреев Д.С., Дмитриев В.Ю., Темникова Н.Е., Заиков Г.Е. Квантово-химический расчет молекулы бицикло[6,1,0]нонана методом АВ INITIO // Вестник Казан. технол. ун-та. 2012. Т. 15. № 13. С. 115-116.
12. Бабкин В.А., Дмитриев В.Ю., Заиков Г.Е. Квантово-химический расчет молекулы перекиси водорода методом АВ INITIO. В сборнике: Квантово-химический расчет уникальных молекулярных систем Бабкин В.А. Под редакцией Бабкина В.А.. Волгоград, 2010. С. 62-64.
13. Бабкин В.А., Дмитриев В.Ю., Заиков Г.Е. Квантово-химический расчет молекулы мономера катионной полимеризации гексен-1. В сборнике: Квантово-химический расчет уникальных молекулярных систем Бабкин В.А. Под редакцией Бабкина В.А.. Волгоград, 2010. С. 71-73.
14. Бабкин В.А., Дмитриев В.Ю., Заиков Г.Е. Квантово-химический расчет молекулы мономера катионной полимеризации гептен-1. В сб.: Квантово-химический расчет уникальных молекулярных систем Бабкин В.А. Под ред. Бабкина В.А.. Волгоград, 2010. С. 73-75.
15. Бабкин В.А., Дмитриев В.Ю., Заиков Г.Е. Квантово-химический расчет молекулы мономера катионной полимеризации декен-1. В сб.: Квантово-химический расчет уникальных молекулярных систем Бабкин В.А. Под ред. Бабкина В.А.. Волгоград, 2010. С. 75-78.
16. Бабкин В.А., Дмитриев В.Ю., Заиков Г.Е. Квантово-химический расчет молекулы мономера катионной полимеризации нонен-1. В сб.: Квантово-химический расчет уникальных молекулярных систем Бабкин В.А. Под редакцией Бабкина В.А.. Волгоград, 2010. С. 78-81.
17. Бабкин В.А., Дмитриев В.Ю., Заиков Г.Е. Квантово-химический расчет молекулы мономера катионной полимеризации октен-1. В сб.: Квантово-химический расчет уникальных молекулярных систем Бабкин В.А. Под редакцией Бабкина В.А.. Волгоград, 2010. С. 81-83.
18. Бабкин В.А., Андреев Д.С. Теоретическая оценка кислотной силы некоторых молекул жидких кристаллов. В сб.: Социально-экономические и технологические проблемы развития строительного комплекса региона Наука. Практика. Образование. Волгоград, 2011. С. 241-243.
19. V.A. Babkin, D. S. Andreev, E. S. Titova, V.U. Dmitriev, V.T. Fomichev, G. E. Zaikov. Theoretical Estimation of Acidic Force of Linear Olefins of Cationic Polymerization. Nova Publisher. New York 2011., 65p.
20. Бабкин В.А., Дмитриев В.Ю., Савин Г.А., Заиков Г.Е., Рахимов А.И. Квантово-химические аспекты механизма ацилирования бициклофосфитов хлорангидридами карбоновых кислот. г.Волгоград, Изд-во ВолГУ, 2011г., 91с.
21. В.А. Бабкин, Д.С. Андреев, В.Т. Фомичев, В.Ю. Дмитриев. Квантово-химический расчет линейных и разветвленных мономеров катионной полимеризации. г.Волгоград, изд-во ВолГУ, 2011г., 65с.
22. Бабкин В.А., Андреев Д.С., Титова Е.С., Сангалов Ю.А., Денисов А.А. Квантово-химический расчет алициклических олефинов и их производных. г. Волгоград, изд-во ВолГУ, 2012г., 100с.
23. Babkin V.A., Zaikov G.E. Nobel laureats and nanotechnology of the applied quantum chemistry. USA. New York. Nova Science Publisher. 2010. pp.351
24. Бабкин В. А., Андреев Д. С., Савченко О. В., Русанова С. Н., Заиков Г. Е. Квантово-химический расчет молекулы бицикло[3, 1, 0]гексана методом АВ INITIO // Вестник Казан. технол. ун-та. 2012, №13, С. 109-110
25. Бабкин В. А., Андреев Д. С., Савченко О. В., Русанова С. Н., Заиков Г. Е. Квантово-химический расчет молекулы бицикло[4, 1, 0]гептана методом АВ INITIO // Вестник Казан. технол. ун-та. 2012, №13, С. 111-112
26. Бабкин В. А., Андреев Д. С., Карпушова С. Е., Русанова С. Н., Заиков Г. Е. Квантово-химический расчет молекулы бицикло[5, 1, 0]октана методом АВ INITIO // Вестник Казан. технол. ун-та. 2012, №13, С. 113-114
27. Бабкин В. А., Андреев Д. С., Дмитриев В. Ю., Темникова Н. Е., Заиков Г. Е. Квантово-химический расчет молекулы бицикло[6, 1, 0]нонана методом АВ INITIO // Вестник Казан. технол. ун-та. 2012, №13, с. 115-116
28. Бабкин В. А., Андреев Д. С., Титова Е. С., Каменева И. Ю., Рахимов А. И., Заиков Г. Е., Кузнецова Л. Е. Квантово-химический расчет молекулы 2-метилтио-4-дифторметоксипиримидина методом АВ INITIO // Вестник Казан. технол. ун-та. 2012, Т.15, №14, С. 11-14.
29. Бабкин В. А., Андреев Д. С., Титова Е. С., Каменева И. Ю., Рахимов А. И., Заиков Г. Е., Кузнецова Л. Е. Квантово-химический расчёт некоторых фторсодержащих пиримидинов методом АВ INITIO // Вестник Казан. технол. ун-та. 2012, Т.15, №14, С. 14-16.
30. Бабкин В.А., Андреев Д.С., Шестёркин В.Д., Стоянов О.В., Заиков Г.Е. Квантово-химический расчет молекулы п-метоксиаллилбензола и 3-фенилбутена-1 методом АВ INITIO // Вестник Казан. технол. ун-та. 2013, Т.16, №3, С.9-11.
31. В.А.Бабкин, Д.С. Андреев, Е.С. Титова, С.С. Потапов, Ю.А.Сангалов. Квантово-химический расчет изоолефинов и диенов. г.Волгоград, Изд-во ВолГУ, 2011, 71с.

© **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** – асп. того же вуза, powerwords@mail.ru; **А. В. Игнатов** - студент того же вуза, bartsimpson35@yandex.ru; **О. В. Савченко** – к.ф.-м.н., доц., зав. каф. математических и естественно-научных дисциплин того же вуза; **Г. Е. Заиков** - д-р хим. наук, проф., проф. каф. технологии пластических масс КНИТУ.