

В. А. Бабкин, А. В. Игнатов, А. А. Козлов, Т. С. Быкова,
Ю. А. Прочухан, К. Ю. Прочухан, О. В. Стоянов, Г. Е. Заиков

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ МОЛЕКУЛ 1,1-ДИХЛОР-2,2,3-ТРИМЕТИЛЦИКЛОПРОПАНА И 1,ХЛОР-1-БРОМ-2,2-ДИМЕТИЛЦИКЛОПРОПАНА МЕТОДОМ АМ1

Ключевые слова: квантово-химический расчет, метод АМ1, 1,1-дихлор-2,2,3-триметилциклопропан, 1,хлор-1-бром-2,2-диметилциклопропан, кислотная сила.

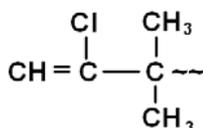
Впервые выполнен квантово-химический расчет молекул 1,1-дихлор-2,2,3-триметилциклопропана и 1,хлор-1-бром-2,2-диметилциклопропана методом АМ1 с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этих соединений. Теоретически оценена их кислотная сила. Установлено, что молекулы 1,1-дихлор-2,2,3-триметилциклопропана и 1,хлор-1-бром-2,2-диметилциклопропана относятся к классу очень слабых кислот ($pK_a > 14$).

Keywords: quantum chemical calculation, method AM1, 1,1-dihlor-2.2.3-trimethylcyclopropane, 1,hlor-1-brom-2,2-dimethylcyclopropane, acid strength.

For the first time it is executed quantum chemical calculation of the molecules of 1,1-dihlor-2.2.3-trimethylcyclopropane and 1,hlor-1-brom-2,2-dimethylcyclopropane by AM1 method with optimization of geometry on all parameters. The optimized geometrical and electronic structures of these connections are received. Acid forces of 1,1-dihlor-2.2.3-trimethylcyclopropane and 1,hlor-1-brom-2,2-dimethylcyclopropane are theoretically appreciated. It is established, than it to relate to a class of very weak H-acids.

Введение

Литературные данные по изучению катионной полимеризации 1,1-дихлор-2,2,3-триметилциклопропана и 1,хлор-1-бром-2,2-диметилциклопропана практически отсутствуют. Известно только то, что при полимеризации этих производных циклопропана Пинази и сотрудники [1] установили, что в присутствии инициаторов типа кислот Льюиса образуются олигомеры со следующей структурой молекул:



В процессе полимеризации на одно мономерное звено выделяется 1 моль HCl [2].

Также до настоящего времени отсутствует другая информация по геометрической и электронной структуре этих соединений с малыми циклами. Неизвестны механизмы элементарных актов катионной полимеризации 1,1-дихлор-2,2,3-триметилциклопропана и 1,хлор-1-бром-2,2-диметилциклопропана (иницирование-рост-обрыв), не выяснены природа активных центров и роль активности и селективности применяемых катализаторов.

В связи с этим, целью настоящей работы является квантово-химический расчет молекул 1,1-дихлор-2,2,3-триметилциклопропана и 1,хлор-1-бром-2,2-диметилциклопропана методом АМ1 с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом, встроенным в PC GAMESS [3], в приближении изолированной молекулы в газовой фазе как первый шаг в решении вышеперечисленных задач, и теоретическая оценка их кислотной силы. Для визуального представления моделей молекул использовалась известная программа Mac Mol Plt [3].

Результаты расчетов

Оптимизированное геометрическое и электронное строение, общая энергия и электронная энергия молекул 1,1-дихлор-2,2,3-триметилциклопропана и 1,хлор-1-бром-2,2-диметилциклопропана получены методом АМ1 и показаны на рис.1-2 и в табл.1-2. Применяя известную формулу $pK_a = 47.74 - 154.949 q_{\text{max}}^{\text{H}^+}$ [5] ($q_{\text{max}}^{\text{H}^+} = +0,13$ - максимальные заряды на атомах водорода, pK_a - универсальный показатель кислотности см. табл.1-2), находим значения кислотной силы равные $pK_a = 28$.

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

Длины связей	R, А	Валентные углы	Град
C(2)-C(1)	1.52	C(3)-C(2)-C(1)	60
C(3)-C(1)	1.51	C(2)-C(1)-C(3)	60
C(3)-C(2)	1.52	C(1)-C(3)-C(2)	60
Cl(4)-C(1)	1.73	C(4)-C(1)-C(2)	120
Cl(5)-C(1)	1.73	C(5)-C(1)-C(2)	119
C(6)-C(2)	1.50	C(6)-C(2)-C(1)	120
C(7)-C(3)	1.50	C(7)-C(2)-C(1)	122
C(8)-C(2)	1.50	C(8)-C(2)-C(1)	118
H(9)-C(7)	1.12	H(9)-C(7)-C(3)	110
H(10)-C(7)	1.12	H(10)-C(7)-C(3)	110
H(11)-C(7)	1.12	H(11)-C(7)-C(3)	112
H(12)-C(6)	1.12	H(12)-C(6)-C(2)	109
H(13)-C(6)	1.12	H(13)-C(6)-C(2)	110
H(14)-C(6)	1.12	H(14)-C(6)-C(2)	112
H(15)-C(8)	1.12	H(15)-C(8)-C(2)	110
H(16)-C(8)	1.12	H(16)-C(8)-C(2)	112
H(17)-C(8)	1.12	H(17)-C(8)-C(2)	110
H(18)-C(3)	1.11	H(18)-C(9)-C(18)	116

Таким образом, нами впервые выполнен квантово-химический расчет молекул 1,1-дихлор-2,2,3-триметилциклопропана и 1,хлор-1-бром-2,2-диметил-

циклопропана методом AM1. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этих соединений. Теоретически оценены их кислотные силы $pK_a=28$.

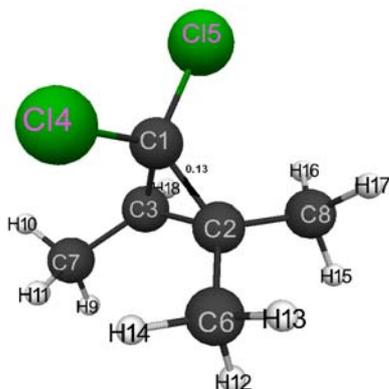


Рис. 1 - Геометрическое и электронное строение молекулы 1,1-дихлор-2,2,3-триметилциклопропана ($E_0 = -159478$ кДж/моль, $E_{эл} = -670949$ кДж/моль)

Таблица 2 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы 1,хлор-1-бром-2,2-диметилциклопропана

Длины связей	R, А	Валентные углы	Град
C(2)-C(1)	1.5	C(5)-C(2)-C(1)	119
C(4)-C(2)	1.51	C(5)-C(4)-C(2)	61
C(2)-C(3)	1.5	C(1)-C(2)-C(3)	113
C(5)-C(4)	1.51	C(1)-C(2)-C(4)	119
C(2)-C(5)	1.53	C(2)-C(4)-C(5)	61
H(6)-C(1)	1.12	C(2)-C(1)-H(6)	110
H(7)-C(1)	1.12	C(2)-C(1)-H(7)	112
H(8)-C(1)	1.12	C(2)-C(1)-H(8)	110
H(9)-C(3)	1.12	C(2)-C(3)-H(9)	110
H(10)-C(3)	1.12	C(2)-C(3)-H(10)	110
H(11)-C(3)	1.12	C(2)-C(3)-H(11)	112
H(12)-C(4)	1.11	C(2)-C(4)-H(12)	119
H(13)-C(4)	1.11	C(2)-C(4)-H(13)	119
Cl(14)-C(5)	1.73	C(4)-C(5)-Cl(14)	118
Br(15)-C(5)	1.91	C(2)-C(5)-Br(15)	121

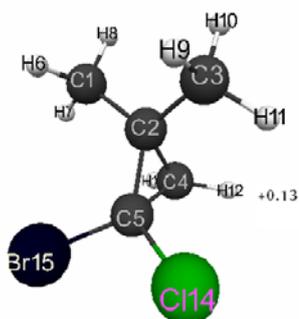


Рис. 2 - Геометрическое и электронное строение молекулы 1,хлор-1-бром-2,2-диметилциклопропан

($E_0 = -142472$ кДж/моль, $E_{эл} = -537075$ кДж/моль)
Общая энергия (E₀), электронная энергия (E_{эл}), максимальный заряд на атоме водорода (q_{max}^{H+}) и универсальный показатель кислотности (pK_a) молекул

Мономер	-E ₀ (кДж/ моль)	-E _{эл} (кДж/ моль)	q _{max} ^{H+}	pK _a
1,1-дихлор-2,2,3-триметилциклопропан	-159478	-670949	+0,13	28
1,хлор-1-бром-2,2-диметилциклопропан	-142472	-537075	+0,13	28

Установлено, что 1,1-дихлор-2,2,3-триметилциклопропан и 1,хлор-1-бром-2,2-диметилциклопропан относятся к классу очень слабых Н-кислот ($pK_a > 14$).

Литература

1. Pinazzi C.P., Brossas J., Makromol. Chem., 147, 15 (1971).
2. Дж. Кеннеди. Катионная полимеризация олефинов / Дж. Кеннеди. – М., 1978.-431 с.
3. M.W.Shmidt, 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. В.М. Bode and M.S. Gordon J. Mol. Graphics Mod., 16, 1998, 133-138.
5. Бабкин В. А., Андреев Д. С., Фомичев В. Т., Заиков Г. Е., Мухамедзянова Э. Р. / О корреляционной зависимости универсального показателя кислотности с максимальным зарядом на атоме водорода Н-кислот. Метод AM1 // Вестник Казан. технол. ун-та. 2012. №10, с. 15-19
6. Бабкин В.А. и др. Квантово-химическое моделирование молекул п-метилстирола и п-трет-бутилстирола методом AM1 // Вестник Казан. технол. ун-та. 2013.Т16, №13, с.113-115
7. Бабкин В.А. и др. Квантово-химическое моделирование молекул циклопентадиена и 2,3-диметилциклопентадиена методом AM1 // Вестник Казан. технол. ун-та. 2013. Т16, №14, с33-35
8. Бабкин В.А., Игнатов А.В., Барановский Н.А., Петров А.С., Белоусов А.С., Заиков Г.Е. Квантово-химический расчет молекул п-метилстирола и п-трет-бутилстирола методом AM1 // Вестник Казан. технол. ун-та. 2013. Т16, №17, с.10-12
9. Бабкин В.А., Игнатов А.В., Авраменко А.И., Эльде Е.В., Заиков Г.Е. Квантово-химический расчет молекул 1-изопропилинден-3а,4,7,7а-тетрагидроиндена и бензилиндена методом AM1 // Вестник Казан. технол. ун-та. 2013.Т16, №17, с.14-16.
10. Бабкин В.А., Игнатов А.В., Авраменко А.И., Попова Н.О., Заиков Г.Е. Квантово-химическое исследование структуры молекул 3-метилбицикло[4.1.0]гептана и 1-метилбицикло[6.1.0]октана методом AM1 // Вестник Казан. технол. ун-та. 2013.Т16, №17, с.23-25

© В. А. Бабкин - д-р хим. наук, проф. нач. научн. отдела Себряковского филиала Волгоградского госуд. архитектурно-строительного ун-та, Babkin_v.a@mail.ru; А. В. Игнатов – студ. гр. С-31д того же вуза; А. А. Козлов – студ.гр. ИСТ-21-д того же вуза; Т. С. Быкова – студ.гр. ИСТ-21-д того же вуза; Ю. А. Прочухан - д.х.н. проф. декан Башкирского госуд. ун-та, dissoviet2@gambler.ru; К. Ю. Прочухан – канд. хим. наук, доц. каф. ВМС и ОХТ Башкирского госуд. ун-та; О. В. Стоянов - д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии пластических масс КНИТУ, stojanov@mail.ru; Г. Е. Заиков - д-р хим. наук, проф. Института биохимической физики РАН.