

УДК 577.175.522

В. А. Бабкин, А. В. Игнатов, О. Г. Субботина,
О. К. Пахомова, Ю. А. Прочухан, К. Ю. Прочухан,
О. В. Стоянов, Г. Е. Заиков

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ НЕКОТОРЫХ ЦИКЛОПЕНТАНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Ключевые слова: квантово-химический расчет, метод AM1, циклопентан, 1-метиленициклопентан, 1,2-диметиленициклопентан, 1,2,3,4,5-пентаметиленициклопентан, кислотная сила.

Впервые выполнен квантово-химический расчет молекул циклопентан, 1-метиленициклопентан, 1,2-диметиленициклопентан, 1,2,3,4,5-пентаметиленициклопентан методом AM1 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 данных соединений относятся к классу очень слабых кислот ($pK_a > 14$).

Keywords: quantum chemical calculation, method AM1, cyclopentane, 1-methylencyclopentane, 1,2-dimethylencyclopentane, 1,2,3,4,5-pentamethylencyclopentane, acid strength.

First quantum-chemical calculation of the molecules of cyclopentane, 1-methylencyclopentane, 1,2-dimethylencyclopentane, 1,2,3,4,5-pentamethylencyclopentane by AM1 method with geometry optimization of all parameters by standard gradient method has been performed. The optimized geometric and electronic structure of these compounds has been obtained. Their acid strengths ($pK_a = 35; 31; 29$ and 29 respectively) have been theoretically evaluated. We have established that the researched molecules relate to a class of very weak acids ($pK_a > 14$).

Введение

Экспериментальные данные по изучению катионной полимеризации алициклических олефинов, в частности, циклопентана, 1-метиленициклопентана, 1,2-диметиленициклопентана, 1,2,3,4,5-пентаметиленициклопентана, практически отсутствуют до настоящего времени, не считая небольшой заметки по 1-метиленициклопентану [1]. Также отсутствует информация по геометрической и электронной структуре этих алициклических олефинов. Неизвестны механизмы элементарных актов катионной полимеризации этих мономеров (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 циклопентана, 1-метиленициклопентана, 1,2-диметиленициклопентана, 1,2,3,4,5-пентаметиленициклопентана методом AM1 с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом, встроенным в PC GAMESS [2], 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 MacMolPlt [3].

Результаты расчетов

Оптимизированное геометрическое и электронное строение, общая энергия и электронная энергия молекул циклопентана, 1-метиленициклопентана, 1,2-диметиленициклопентана и 1,2,3,4,5-пентаметиленициклопентана получены

методом AM1 и показаны на рис. 1-4 и в табл. 1-5. Применяя известную формулу $pK_a = 47.74 - 154.949 q_{\max}^{H^+} [4-5]$ ($q_{\max}^{H^+} = +0,06; +0,11; +0,12$ и $+0,12$ - максимальные заряды на атомах водорода, pK_a - универсальный показатель кислотности (см. табл. 1-5), находим значения кислотной силы, равные $pK_a = 35; 31; 29$ и 29 соответственно.

Таблица 1 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы циклопентан

Длины	R,Å	Валентные углы	Град
C(2)-C(1)	1.52	C(5)-C(3)-C(2)	108
C(3)-C(2)	1.52	C(1)-C(2)-C(3)	108
C(3)-C(5)	1.52	C(4)-C(5)-C(3)	108
C(4)-C(1)	1.52	C(2)-C(1)-C(4)	107
C(5)-C(4)	1.52	C(1)-C(4)-C(5)	107
H(6)-C(3)	1.12	C(2)-C(3)-H(6)	110
H(7)-C(3)	1.12	C(5)-C(3)-H(6)	111
H(8)-C(4)	1.12	C(2)-C(3)-H(7)	111
H(9)-C(4)	1.12	C(5)-C(3)-H(7)	110
H(10)-C(5)	1.12	C(1)-C(4)-H(8)	111
H(11)-C(5)	1.12	C(1)-C(4)-H(9)	110
H(12)-C(2)	1.12	C(4)-C(5)-H(10)	111
H(13)-C(1)	1.12	C(4)-C(5)-H(11)	110
H(14)-C(1)	1.12	C(1)-C(2)-H(12)	111
H(15)-C(2)	1.12	C(2)-C(1)-H(13)	111
		C(2)-C(1)-H(14)	110
		C(1)-C(2)-H(15)	110

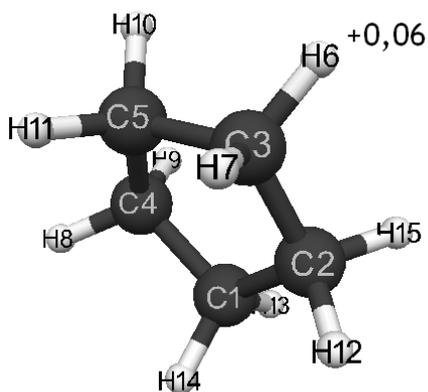


Рис. 1 - Геометрическое и электронное строение молекулы циклопентан.

($E_0 = -75141$ кДж/моль, $E_{эл} = -312218$ кДж/моль)

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

Длины связей	R,Å	Валентные углы	Град
C(2)-C(1)	1.49	C(5)-C(4)-C(1)	107
C(4)-C(1)	1.49	C(2)-C(1)-C(4)	110
C(4)-C(5)	1.53	C(3)-C(5)-C(4)	108
C(5)-C(3)	1.52	C(2)-C(3)-C(5)	108
C(6)-C(1)	1.33	C(2)-C(1)-C(6)	125
H(7)-C(3)	1.12	C(2)-C(3)-H(7)	111
H(8)-C(3)	1.12	C(2)-C(3)-H(8)	110
H(9)-C(4)	1.12	C(1)-C(4)-H(9)	110
H(10)-C(4)	1.12	C(5)-C(4)-H(10)	111
H(11)-C(5)	1.12	C(1)-C(4)-H(10)	110
H(12)-C(5)	1.12	C(5)-C(4)-H(10)	111
H(13)-C(2)	1.12	C(3)-C(5)-H(11)	111
H(14)-C(6)	1.10	C(3)-C(5)-H(12)	110
H(15)-C(6)	1.10	C(1)-C(2)-H(13)	111
H(16)-C(2)	1.12	C(1)-C(6)-H(14)	122
		C(1)-C(6)-H(15)	122
		C(1)-C(2)-H(16)	110

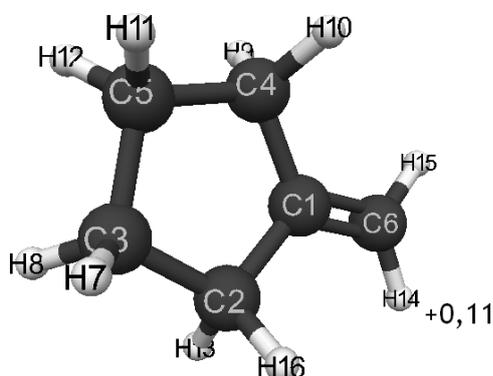


Рис. 2 - Геометрическое и электронное строение молекулы 1-метиленициклопентан.

($E_0 = -87415$ кДж/моль, $E_{эл} = -377181$ кДж/моль)

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

Длины	R,Å	Валентные углы	Град
C(2)-C(1)	1.47	C(5)-C(4)-C(1)	107
C(3)-C(2)	1.50	C(1)-C(2)-C(3)	109
C(4)-C(1)	1.50	C(6)-C(2)-C(3)	124
C(4)-C(5)	1.53	C(2)-C(1)-C(4)	109
C(5)-C(3)	1.53	C(3)-C(5)-C(4)	107
C(6)-C(2)	1.33	C(2)-C(3)-C(5)	107
C(7)-C(1)	1.33	C(1)-C(2)-C(6)	126
H(8)-C(3)	1.12	C(2)-C(1)-C(7)	126
H(9)-C(3)	1.12	C(2)-C(3)-H(8)	110
H(10)-C(4)	1.12	C(2)-C(3)-H(9)	110
H(11)-C(4)	1.12	C(1)-C(4)-H(10)	110
H(12)-C(5)	1.12	C(5)-C(4)-H(10)	111
H(13)-C(5)	1.12	C(1)-C(4)-H(11)	110
H(14)-C(6)	1.10	C(5)-C(4)-H(11)	111
H(15)-C(6)	1.10	C(3)-C(5)-H(12)	111
H(16)-C(7)	1.10	C(3)-C(5)-H(13)	110
H(17)-C(7)	1.10	C(2)-C(6)-H(14)	122
		C(2)-C(6)-H(15)	123
		C(1)-C(7)-H(16)	123
		C(1)-C(7)-H(17)	122

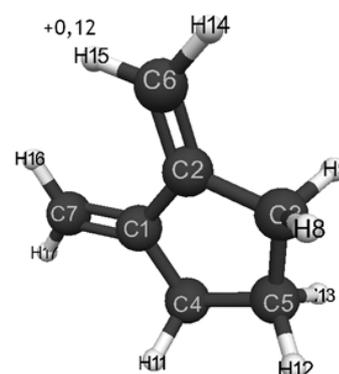


Рис. 3 - Геометрическое и электронное строение молекулы 1,2-диметиленциклопентан.

($E_0 = -99687$ кДж/моль, $E_{эл} = -448334$ кДж/моль)

Таблица 4 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы 1,2,3,4,5-пентаметиленциклопентан

Длины	R,Å	Валентные углы	Град
1	2	3	4
C(2)-C(1)	1.48	C(5)-C(4)-C(1)	108
C(3)-C(2)	1.48	C(1)-C(2)-C(3)	108
C(4)-C(1)	1.48	C(17)-C(2)-C(3)	126
C(4)-C(5)	1.48	C(2)-C(1)-C(4)	108
C(5)-C(3)	1.48	C(3)-C(5)-C(4)	108
C(6)-C(1)	1.34	C(19)-C(5)-C(4)	126
H(7)-C(20)	1.10	C(2)-C(3)-C(5)	108
H(8)-C(20)	1.10	C(20)-C(3)-C(5)	126
H(9)-C(18)	1.10	C(2)-C(1)-C(6)	126
H(10)-C(18)	1.10	C(3)-C(20)-H(7)	122
H(11)-C(19)	1.10	C(3)-C(20)-H(8)	122
H(12)-C(19)	1.10	C(4)-C(18)-H(9)	122
H(13)-C(17)	1.10	C(4)-C(18)-H(10)	122
H(14)-C(6)	1.10	C(5)-C(19)-H(11)	122
H(15)-C(6)	1.10	C(5)-C(19)-H(12)	122
H(16)-C(17)	1.10	C(2)-C(17)-H(13)	122

Окончание табл. 4

1	2	3	4
C(17)-C(2)	1.34	C(1)-C(6)-H(14)	122
C(18)-C(4)	1.34	C(1)-C(6)-H(15)	122
C(19)-C(5)	1.34	C(2)-C(17)-H(16)	122
C(20)-C(3)	1.34	C(1)-C(2)-C(17)	126
		C(1)-C(4)-C(18)	126
		C(5)-C(4)-C(18)	126
		C(3)-C(5)-C(19)	126
		C(2)-C(3)-C(20)	126

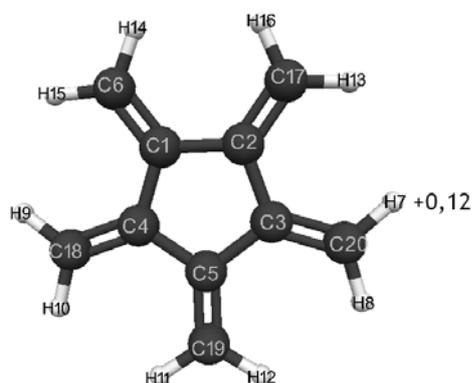


Рис. 4 - Геометрическое и электронное строение молекулы 1,2,3,4,5-пентаметиленициклопентан ($E_0 = -136495$ кДж/моль, $E_{эл} = -685760$ кДж/моль)

Таблица 5 - Общая энергия (E_0), электронная энергия ($E_{эл}$), максимальный заряд на атоме водорода (q_{max}^H) и универсальный показатель кислотности (pKa) молекулы

№	Мономер	$-E_0$ (кДж/моль)	$-E_{эл}$ (кДж/моль)	q_{max}^H	pKa
1	Циклопентан	-75141	-312218	+0,06	35
2	1-метиленициклопентан	-87415	-377181	+0,11	31
3	1,2-диметиленициклопентан	-99687	-448334	+0,12	29
4	1,2,3-триметиленициклопентан	-111959	-523092	+0,12	29
5	1,2,3,4-тетраметиленициклопентан	-124228	-601359	+0,12	29
4	1,2,3,4,5-пентаметиленициклопентан	-136495	-685760	+0,12	29

Таким образом, нами впервые выполнен квантово-химический расчет молекул циклопентана, 1-метиленициклопентана, 1,2-диметиленициклопентана и 1,2,3,4,5-пентаметиленициклопентана методом AM1. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этих соединений. Теоретически оценены их кислотные силы, равные $pKa = 35; 31; 29$ и 29 соответственно.

Установлено, что циклопентан, 1-метиленициклопентан, 1,2-диметиленициклопентан и 1,2,3,4,5-пентаметиленициклопентан относятся к классу очень слабых Н-кислот ($pKa > 14$). Кроме того, замечена следующая тенденция: с увеличением количества метиленовых групп циклопентана pKa уменьшается, а кислотная сила увеличивается. Причём, эта зависимость носит экспоненциальный характер (см. табл. 5).

Литература

1. Дж. Кеннеди. Катионная полимеризация олефинов / Дж. Кеннеди. – М., 1978.-431 с.
2. M.W.Schmidt, K.K.Baldrosge, J.A. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Ensh, S.Koseki, N.Matsvnaga., K.A. Nguyen, S. J. SU, and others. J. Comput. Chem.14, 1347-1363, (1993).
3. В.М. Bode and M.S. Gordon J. Mol. Graphics Mod., 16, 1998, 133-138.
4. 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. г. Казань. Вестник Казанского технологического университета. 2012г., №10, с. 15-19
5. Бабкин В.А., Игнатов А.В., Барановский Н.А., Петров А.С., Стоянов О.В., Заиков Г.Е., Белоусов А.С. Квантово-химическое моделирование молекул п-метилстирола и п-трет-бутилстирола методом AM1. г. Казань. Вестник Казанского технологического университета. 2013г., Т16, №13, с.113-115.

© 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; О. Г. Субботина - ст. препод. каф. СМиСТ того же вуза; О. К. Пахомова - ст. препод. каф. СМиСТ того же вуза; Ю. А. Прочухан - д.х.н. проф. декан Башкирского госуд. ун-та, dissovvet2@rambler.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, stoyanov@mail.ru; Г. Е. Заиков - д-р хим. наук, проф. Института биохимической физики РАН, chembio@sky.chph.ras.ru.