

Введение Целью настоящей работы является квантово-химический расчет молекул бициклических олефинов экзо-дициклопентадиена [1], эндо-дициклопентадиена и 9,10-дигидро-эндо-дициклопентадиена 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 экзо-дициклопентадиена, эндо-дициклопентадиена и 9,10-дигидро-эндо-дициклопентадиена получена методом AB INITIO в базисе 6-311G** и показаны на рис.1-3 и в табл.1-4. рис. 1 - Геометрическое и электронное строение молекулы экзо-дициклопентадиена ($E_0 = -1010863$ кДж/моль, $E_{эл} = -2406993$ кДж/моль) Таблица 1 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы экзо-дициклопентадиена

Длины связей R, Å		Валентные углы Град		Заряды на атомах	
C(2)-C(1)	1,32	C(2)-C(1)-C(3)	108	C(2)	+0,12
C(3)-C(1)	1,52	C(1)-C(2)-C(4)	108	C(1)	0,08
C(4)-C(2)	1,52	C(3)-C(7)-C(4)	94	C(3)	0,06
C(4)-C(7)	1,54	C(2)-C(4)-C(5)	106	C(7)	0,03
C(5)-C(4)	1,56	C(3)-C(6)-C(5)	103	C(4)	0,06
C(5)-C(6)	1,57	C(1)-C(3)-C(6)	113	C(5)	0,10
C(6)-C(3)	1,56	C(17)-C(18)-C(6)	127	C(6)	0,11
C(6)-C(18)	1,51	C(1)-C(3)-C(7)	116	C(17)	0,10
C(6)-C(18)	1,54	C(2)-C(1)-H(8)	110	C(18)	0,11
C(6)-C(18)	1,07	C(1)-C(2)-H(9)	115	C(19)	0,11
C(7)-C(3)	1,07	C(1)-C(3)-H(10)	113	C(20)	0,11
H(8)-C(1)	1,08	C(2)-C(4)-H(11)	114	C(21)	0,10
H(9)-C(2)	1,08	C(4)-C(5)-H(12)	125	C(22)	0,12
H(10)-C(3)	1,08	C(4)-C(5)-C(13)	123	C(23)	0,12
H(11)-C(4)	1,08	C(3)-C(6)-H(14)	112	C(24)	0,12
H(12)-C(5)	1,08	C(3)-C(7)-H(15)	112	C(25)	0,12
C(13)-C(5)	1,51	C(3)-C(7)-H(16)	112	C(26)	0,12
C(17)-C(13)	1,32	C(5)-C(13)-C(17)	112	C(27)	0,12
C(18)-C(17)	1,56	C(13)-C(17)-C(18)	112	C(28)	0,12
H(19)-C(18)	1,09	C(17)-C(18)-H(19)	112	C(29)	0,12
H(20)-C(17)	1,09	C(13)-C(17)-H(20)	112	C(30)	0,12
H(21)-C(13)	1,09	C(5)-C(13)-H(21)	112	C(31)	0,12
H(22)-C(13)	1,09	C(5)-C(13)-H(22)	112	C(32)	0,12

Используя известную формулу $pK_a = 49,04 - 134,61 [4]$ ($\rho = +0,12$ - 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 $pK_a = 33$. Таким образом, нами впервые выполнен квантово-химический расчет молекулы экзо-дициклопентадиена, эндо-дициклопентадиена и 9,10-дигидро-эндо-дициклопентадиена 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 экзо-дициклопентадиен, эндо-дициклопентадиена и 9,10-дигидро-эндо-дициклопентадиена относится к классу очень слабых Н-кислот ($pK_a > 14$). рис. 2 - Геометрическое и электронное строение молекулы эндо-дициклопентадиена ($E_0 = -1010858$ кДж/моль, $E_{эл} = -2416525$ кДж/моль) Таблица 2 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы эндо-дициклопентадиена

Длины связей R, Å		Валентные углы Град		Заряды на атомах	
C(2)-C(1)	1,32	C(2)-C(1)-C(3)	108	C(2)	+0,12
C(3)-C(1)	1,52	C(1)-C(2)-C(4)	108	C(1)	0,08
C(4)-C(2)	1,52	C(3)-C(7)-C(4)	94	C(3)	0,06
C(5)-C(4)	1,54	C(2)-C(4)-C(5)	106	C(7)	0,03
C(6)-C(5)	1,56	C(3)-C(6)-C(5)	103	C(4)	0,06
C(6)-C(18)	1,57	C(1)-C(3)-C(6)	113	C(5)	0,10
C(7)-C(4)	1,56	C(17)-C(18)-C(6)	127	C(6)	0,11
H(8)-C(1)	1,51	C(1)-C(3)-C(7)	116	C(17)	0,10
H(9)-C(2)	1,54	C(2)-C(1)-H(8)	110	C(18)	0,11

Н(10)-С(3) Н(11)-С(4) С(12)-С(5) Н(13)-С(5) Н(14)-С(6) Н(15)-С(7) Н(16)-С(7) С(17)-
 С(12) С(18)-С(17) Н(19)-С(18) Н(20)-С(17) Н(21)-С(12) Н(22)-С(12) 1,32 1,52 1,54
 1,52 1,56 1,56 1,51 1,54 1,07 1,07 1,08 1,08 1,55 1,08 1,09 1,08 1,09 1,51 1,32 1,08
 1,08 1,09 1,09 С(2)-С(1)-С(3) С(4)-С(7)-С(3) С(1)-С(2)-С(4) С(2)-С(4)-С(5) С(4)-С(5)-
 С(6) С(17)-С(18)-С(6) С(2)-С(4)-С(7) С(2)-С(1)-Н(8) С(1)-С(2)-Н(9) С(1)-С(3)-Н(10) С(2)-
 С(4)-Н(11) С(4)-С(5)-С(12) С(4)-С(5)-Н(13) С(5)-С(6)-Н(14) С(4)-С(7)-Н(15) С(4)-С(7)-
 Н(16) С(5)-С(12)-С(17) С(12)-С(17)-С(18) С(17)-С(18)-Н(19) С(12)-С(17)-Н(20) С(5)-
 С(12)-Н(21) С(5)-С(12)-Н(22) 108 94 108 108 102 113 100 127 127 116 116 118 109
 112 113 113 104 113 125 122 112 113 рис. 3 - Геометрическое и электронное
 строение молекулы 9,10-дигидро-эндо-дициклопентадиена ($E_0 = -1014000$
 кДж/моль, $E_{эл} = -2483928$ кДж/моль) Таблица 3 - Оптимизированные длины
 связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы 9,10-дигидро-эндо-
 дициклопентадиена Длины связей R, Å Валентные углы Град С(2)-С(1) С(3)-С(1)
 С(4)-С(2) С(4)-С(7) С(5)-С(4) С(5)-С(6) С(6)-С(3) С(6)-С(18) С(7)-С(3) Н(8)-С(1) Н(9)-
 С(2) Н(10)-С(3) Н(11)-С(4) С(12)-С(5) Н(13)-С(5) Н(14)-С(6) Н(15)-С(7) Н(16)-С(7)
 С(17)-С(12) С(18)-С(17) Н(19)-С(18) Н(20)-С(17) Н(21)-С(12) Н(22)-С(12) Н(23)-С(1)
 Н(24)-С(2) 1,56 1,54 1,54 1,54 1,54 1,56 1,55 1,51 1,54 1,08 1,08 1,08 1,08 1,55 1,08
 1,09 1,09 1,09 1,51 1,32 1,08 1,08 1,09 1,09 1,09 1,09 С(2)-С(1)-С(3) С(1)-С(2)-С(4)
 С(3)-С(7)-С(4) С(2)-С(4)-С(5) С(3)-С(6)-С(5) С(1)-С(3)-С(6) С(17)-С(18)-С(6) С(1)-С(3)-
 С(7) С(2)-С(1)-Н(8) С(1)-С(2)-Н(9) С(1)-С(3)-Н(10) С(2)-С(4)-Н(11) С(4)-С(5)-С(12)
 С(4)-С(5)-Н(13) С(3)-С(6)-Н(14) С(3)-С(7)-Н(15) С(3)-С(7)-Н(16) С(5)-С(12)-С(17)
 С(12)-С(17)-С(18) С(17)-С(18)-Н(19) С(12)-С(17)-Н(20) С(5)-С(12)-Н(21) С(5)-С(12)-
 Н(22) С(2)-С(1)-Н(23) С(1)-С(2)-Н(24) 103 104 94 112 104 111 113 101 113 112 114
 113 119 108 109 113 114 104 113 124 122 111 113 111 111 Таблица 4 - Общая
 энергия (E_0 , кДж/моль), максимальный заряд на атоме водорода (δ),
 универсальный показатель кислотности (pK_a) мономеров № Мономер $-E_0$ pK_a
 1 экзо-дициклопентадиена 1014000 +0,12 33 2 эндо-дициклопентадиена 1010858
 +0,12 33 3 9,10-дигидро-эндо-дициклопентадиена 1014000 +0,12 33