



УДК 547.854.83:544.183.25
ББК 24.5

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ МОЛЕКУЛ МЕТИЛЦИКЛОБУТАНА И ЭТИЛЦИКЛОБУТАНА МЕТОДОМ AM1

Бабкин Владимир Александрович

Доктор химических наук, профессор кафедры математики и естественно-научных дисциплин
Себряковского филиала Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета,
академик Международной академии наук «Контенант»
Babkin_v.a@mail.ru
ул. Мичурина, 21, 403343 г. Михайловка, Российская Федерация

Игнатов Алексей Викторович

Студент группы С-31д
Себряковского филиала Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета
bartsimpson35@yandex.ru
ул. Мичурина, 21, 403343 г. Михайловка, Российская Федерация

Фомичев Валерий Тарасович

Доктор технических наук, заведующий кафедрой общей и прикладной химии
Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета
valerifomiche@yandex.ru
ул. Академическая, 1, 400074 г. Волгоград, Российская Федерация

Заиков Геннадий Ефремович

Доктор химических наук, профессор,
заведующий отделом биологической и химической физики полимеров
Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН
chembio@sky.chph.ras.ru
ул. Косыгина, 4, 119334 г. Москва, Российская Федерация

Аннотация. Впервые выполнен квантово-химический расчет молекул метилциклобутана и этилциклобутана 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 метилциклобутана и этилциклобутана относятся к классу очень слабых кислот ($pK_a > 14$).

Ключевые слова: квантово-химический расчет, метод AM1, метилциклобутан, этилциклобутан, кислотная сила.

Введение

Метилциклобутан и этилциклобутан впервые полимеризовали в присутствии катализаторов $AlCl_3/HBr$, $AlCl_3/HCl$ и $Al(OH)Cl_2$ при комнатной температуре в 1953 году [3; 7]. Другие систематические исследования по полимеризации этих мономеров до настоящего времени практически отсутствуют. До сих пор не выполнены квантово-химические расчеты этих мономеров, в частности, методом AM1, не изучены механизмы элементарных актов на электронном уровне и не исследована природа активных центров. В связи с этим целью настоящей работы является квантово-химический расчет молекул метилциклобутана и этилциклобутана методом AM1 с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом, встроенным в PC GAMESS [5], в приближении изолированной молекулы в газовой фазе и теоретическая оценка его кислотной силы. Для визуального представления моделей молекул использовалась известная программа MacMolPlt [6].

Результаты расчетов

Оптимизированное геометрическое и электронное строение, общая энергия и электронная энергия молекул метилциклобутана и этилциклобутана получены методом AM1 и показаны на рисунках 1 и 2 и в таблицах 1 и 2. Применяя формулу $pK_a = 47.74 - 154.949 q_{max}^{H+}$ [1; 2; 4] ($= +0.09$ и $+0.10$ – максимальные заряды на атомах водорода, pK_a – универсальный показатель кислотности: см. табл. 3), находим значения кислотной силы, равные $pK_a = 34$ и 32 .

Таким образом, нами впервые выполнен квантово-химический расчет молекул метилциклобутана и этилциклобутана методом AM1. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этих соеди-

нений. Теоретически оценены их кислотные силы pK_a , равные 34 и 32.

Установлено, что метилциклобутан и этилциклобутан относятся к классу очень слабых Н-кислот ($pK_a > 14$).

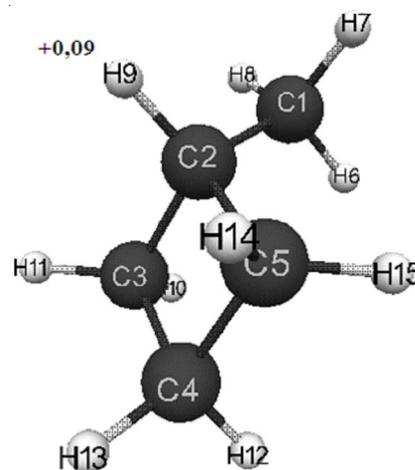


Рис. 1. Геометрическое и электронное строение молекулы метилциклобутана ($E_0 = -28.590$ кДж/моль, $E_{эл} = -117.931$ кДж/моль)

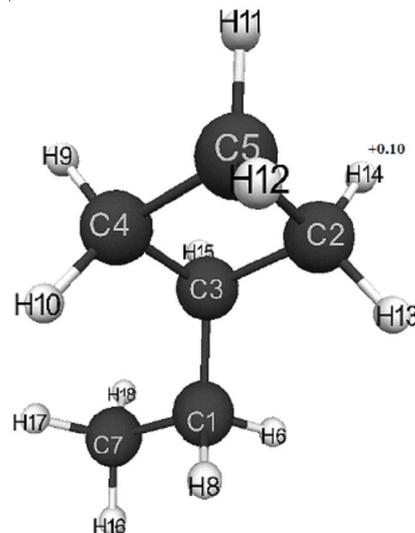


Рис. 2. Геометрическое и электронное строение молекулы этилциклобутана ($E_0 = -34.316$ кДж/моль, $E_{эл} = -155.325$ кДж/моль)

Таблица 1

Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы метилциклобутана

Длины связей	R, А	Валентные углы	Град.
C(2)-C(1)	1.5	C(1)-C(2)-C(3)	115
C(3)-C(2)	1.55	C(2)-C(3)-C(4)	90
C(4)-C(3)	1.54	C(1)-C(2)-C(5)	115
C(5)-C(4)	1.54	C(2)-C(1)-H(6)	110
H(6)-C(1)	1.12	C(2)-C(1)-H(7)	110
H(7)-C(1)	1.12	C(2)-C(1)-H(8)	110
H(8)-C(1)	1.12	C(1)-C(2)-H(9)	110
H(9)-C(2)	1.15	C(2)-C(3)-H(10)	113
H(10)-C(3)	1.11	C(2)-C(3)-H(11)	113
H(11)-C(3)	1.11	C(3)-C(4)-H(12)	114
H(12)-C(4)	1.11	C(3)-C(4)-H(13)	114
H(13)-C(4)	1.11	C(2)-C(5)-H(14)	114
H(14)-C(5)	1.11	C(2)-C(5)-H(15)	114
H(15)-C(5)	1.11	–	–

Таблица 2

Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы этилциклобутана

Длины связей	R, А	Валентные углы	Град.
C(3)-C(1)	1.50	C(5)-C(2)-C(3)	90
C(3)-C(2)	1.55	C(2)-C(3)-C(4)	90
C(5)-C(2)	1.54	C(3)-C(4)-C(5)	90
C(5)-C(4)	1.54	C(2)-C(5)-C(4)	90
C(4)-C(3)	1.55	C(2)-C(3)-C(1)	114
C(7)-C(1)	1.51	C(3)-C(1)-H(6)	113
H(6)-C(1)	1.12	C(3)-C(1)-H(8)	110
H(8)-C(1)	1.12	C(3)-C(4)-H(9)	114
H(9)-C(4)	1.11	C(3)-C(4)-H(10)	114
H(10)-C(4)	1.10	C(2)-C(5)-H(11)	114
H(11)-C(5)	1.10	C(2)-C(5)-H(12)	114
H(12)-C(5)	1.11	C(2)-C(5)-H(13)	114
H(13)-C(2)	1.11	C(2)-C(5)-H(14)	114
H(14)-C(2)	1.11	C(1)-C(3)-H(15)	110
H(15)-C(3)	1.11	C(1)-C(7)-H(16)	110
H(16)-C(7)	1.12	C(1)-C(7)-H(17)	110
H(17)-C(7)	1.12	C(1)-C(7)-H(18)	111
H(18)-C(7)	1.12	–	–

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

Мономер	$-E_0$ (кДж/моль)	$-E_{эл}$ (кДж/моль)	$q_{\max}^{H^+}$	pKa
Метилцикло- лобутан	-28.590	-117.931	+0,09	34
Этилцикло- бутан	-34.316	-155.325	+0,10	32

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

REFERENCES

1. Квантово-химическое моделирование молекул n-метилстирола и n-трет-бутилстирола методом AM1 / В. А. Бабкин, А. В. Игнатов, Н. А. Барановский, А. С. Петров, О. В. Стоянов, Г. Е. Заиков, А. С. Белоусов // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 13. – С. 113–115.

2. Квантово-химическое моделирование молекул циклопентадиена и 2,3-диметилциклопентадиена методом AM1 / В. А. Бабкин, А. В. Игнатов, А. И. Авраменко, А. А. Козлов, Г. Е. Заиков // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 14. – С. 33–35.

3. Кеннеди, Дж. Катионная полимеризация олефинов / Дж. Кеннеди. – М.: Мир, 1978. – 431 с.

4. О корреляционной зависимости универсального показателя кислотности с максимальным зарядом на атоме водорода N-кислот. Метод AM1 / В. А. Бабкин, Д. С. Андреев, В. Т. Фомичев, Г. Е. Заиков, Э. Р. Мухамедзянова // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15, № 10. – С. 15–19.

5. Advances in Electronic Structure Theory: GAMESS a Decade Later / 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 [et al.] // J. Comput. Chem. – 1993. – № 14. – P. 1347–1363.

6. Bode, B. M. A Graphical User Interface for GAMESS / B. M. Bode and M. S. Gordon // J. Mol. Graphics Mod. – 1998. – № 16. – P. 133–138.

7. Pines, H. Isomerization of Saturated Hydrocarbons / H. Pines, W. D. Huntsman, V. N. Ipatieff // J. Am. Chem. Soc. – 1953. – № 75. – P. 2315.

1. Babkin V.A., Ignatov N.A., Baranovskiy N.A., Petrov A.S., Stoyanov O.V., Zaikov G.E., Belousov A.S. (eds.) Kvantovo-khimicheskoe modelirovanie molekul n-metilstirola i n-tret-butilstirola metodom AM1 [Quantum and Chemical Modelling of n-Methylstyrene and n-t-Butyl Styrene]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2013, vol. 16, no. 13, pp. 113-115.

2. Babkin V.A., Ignatov A.V., Avramenko A.I., Kozlov A.A., Zaikov G.E. (eds.) Kvantovo-khimicheskoe modelirovanie molekul tsiklopentadiena i 2,3-dimetilsiklopentadiena metodom AM1 [Quantum and Chemical Modelling of Molecules of Cyclopentadiene and 2,3-Dimethyl Cyclopentadiene]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2013, vol. 16, no. 14, pp. 33-35.

3. Kennedy Dzh. *Kationnaya polimerizatsiya olefinov* [Cation Polymerization of Olefins]. Moscow, Mir Publ., 1978. 431 p.

4. Babkin V.A., Andreev D.S., Fomichev V.T., Zaikov G.E., Mukhamedzyanova E.R. (eds.) O korrelyatsionnoy zavisimosti universalnogo pokazatelya kislotnosti s maksimalnym zaryadom na atome vodoroda N-kislot. Metod AM1 [About the Correlation Dependence of Universal Acid Value with Maximum Charge of N-Hydrogen Atom]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2012, vol. 15, no. 10, pp. 15-19.

5. Schmidt M.W., Baldrosge K.K., Elbert J.A., Gordon M.S., Enseh J.H., Koseki S., Matsvnaga N., Nguyen K.A., Su S.J., et al. Advances in Electronic Structure Theory: GAMESS a Decade Later. *J. Comput. Chem.*, 1993, no. 14, pp. 1347-1363.

6. Bode B.M. and Gordon M.S. Graphical User Interface for GAMESS. *J. Mol. Graphics Mod.*, 1998, no. 16, pp. 133-138.

7. Pines H., Huntsman W.D., Ipatieff V.N. Isomerization of Saturated Hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, no. 75, 2315.

QUANTUM AND CHEMICAL CALCULATION
OF METHYLCYCLOBUTANE AND ETHYLCYCLOBUTANE
MOLECULES BY AM1 METHOD

Babkin Vladimir Aleksandrovich

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Department of Mathematics and Natural and Science Disciplines,
Sebryakovsky Branch of Volgograd State University of Architecture and Civil Engineering,
Academician, "Kontenant" International Academy of Sciences
Babkin_v.a@mail.ru
Michurina St., 21, 403343 Mikhaylovka, Russian Federation

Ignatov Aleksey Viktorovich

Student, C-31d Group,
Sebryakovsky Branch of Volgograd State University of Architecture and Civil Engineering
bartsimpson35@yandex.ru
Michurina St., 21, 403343 Mikhaylovka, Russian Federation

Fomichev Valeriy Tarasovich

Doctor of Technical Sciences, Head of the Department of General and Applied Chemistry,
Volgograd State University of Architecture and Civil Engineering
valerifomiche@yandex.ru
Akademicheskaya St., 1, 400074 Volgograd, Russian Federation

Zaikov Gennadiy Efremovich

Doctor of Chemical Sciences, Professor,
Head of the Department of Biological and Chemical Physics of Polymers,
Institute of Biochemical Physics named after N.M. Emanuel, Russian Academy of Sciences
chembio@sky.chph.ras.ru
Kosygina St., 4, 119334 Moscow, Russian Federation

Abstract. For the first time methylcyclobutan and ethylcyclobutan are polymerized in the presence of AlCl_3/HBr , AlCl_3/HCl and $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$ catalysts to room temperature in 1953. Other systematic researches on polymerization of these monomers are practically absent. Still quantum and chemical calculations of these monomers, and, in particular, are not executed by the AM1 method, and mechanisms of elementary acts at electronic level are not studied and the nature of the active centers is not investigated. In this regard, the purpose of the real work is quantum and chemical calculation methylcyclobutan and ethylcyclobutan AM1 method with geometry optimization in all respects the standard gradient method which has been built in PC GAMESS, in approach of the isolated molecule in a gas phase and a theoretical assessment of its acid force. For visual representation of models of molecules the known MacMolPlt program was used.

The optimized geometrical and electronic structure, the general energy and electronic energy methylcyclobutan and ethylcyclobutan are received by the AM1 method and shown in fig. 1-2 and in tab. 1-2. Applying a formula $r\text{Ka} = 47.74 - 154.949 (= +0.09 \text{ and } +0.10 - \text{the maximum charges on atoms of hydrogen, } r\text{Ka} - \text{a universal indicator of acidity})$, we find values of acid force equal a $r\text{Ka} = 34$ and 32 .

For the first time it is executed quantum chemical calculation of the molecules of methylcyclobutane and ethylcyclobutane by AM1 method with optimization of geometry on all parameters. The optimized geometrical and electronic structures of these connections are received. Acid forces of methylcyclobutane and ethylcyclobutane are theoretically appreciated. It is established, than it relates to the class of very weak H-acids.

Key words: quantum and chemical calculation, AM1 method, methylcyclobutane, ethylcyclobutane, acid strength.