

УДК 547.854.83:544.183.25
ББК 24.5

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ МОЛЕКУЛ НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ С МАЛЫМИ ЦИКЛАМИ МЕТОДОМ AM1

В.А. Бабкин, Т.С. Быкова, В.Т. Фомичев, Г.А. Наумова, Г.Е. Заиков

Впервые выполнен квантово-химический расчет молекулы этилциклопропана, бицикло[6,1,0]нонана, 1-хлор-1-бром-2,2-диметилциклопропана методом AM1 с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этих соединений. Теоретически оценена его кислотная сила ($28 \leq pK_a \leq 29$). Установлено, что молекулы этилциклопропана, бицикло[6,1,0]нонана, 1-хлор-1-бром-2,2-диметилциклопропана относятся к классу очень слабых кислот ($pK_a > 14$).

Ключевые слова: квантово-химический расчет, метод AM1, этилциклопропан, бицикло[6,1,0]нонан, 1-хлор-1-бром-2,2-диметилциклопропан, кислотная сила.

Целью настоящей работы является выполненный методом AM1 с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом, встроенным в PC GAMESS [15], квантово-химический расчет молекул этилциклопропана, бицикло[6,1,0]нонана, 1-хлор-1-бром-2,2-диметилциклопропана, в приближении изолированных молекул в газовой фазе, и теоретическая оценка его кислотной силы. Для визуального представления моделей молекул использовалась известная программа MacMolPlt [14].

Результаты расчетов

Оптимизированное геометрическое и электронное строение, общая энергия, электронная энергия молекул этилциклопропана, бицикло[6,1,0]нонана, 1-хлор-1-бром-2,2-диметилциклопропана получены методом AM1 и показаны на рисунках 1–3 и в таблицах 1–4. Используя известную формулу $pK_a = 47.74 - 154.949 q_{\max}^{H^+}$ [11; 13], с успехом используемую, например, в [1–10] ($+0,12 \leq q_{\max}^{H^+} \leq +0,13$ – максимальный заряд на ато-

ме водорода, pK_a – универсальный показатель кислотности, см. табл. 1), находим значение кислотной силы.

Таким образом, нами впервые выполнен методом AM1 квантово-химический расчет молекул этилциклопропана, бицикло[6,1,0]нонана, 1-хлор-1-бром-2,2-диметилциклопропана. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этих соединений. Теоретически оценена их кислотная сила, значение которой равно $28 \leq pK_a \leq 29$. Установлено, что молекулы этилциклопропана, бицикло[6,1,0]нонана, 1-хлор-1-бром-2,2-диметилциклопропана относятся к классу очень слабых Н-кислот: $pK_a > 14$ (см. табл. 4).

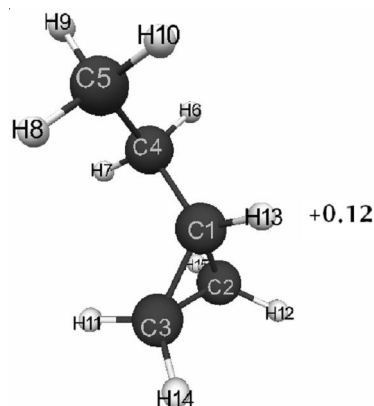


Рис. 1. Геометрическое и электронное строение молекулы этилциклопропана ($E_0 = -75\,002$ кДж/моль, $E_{эл} = -303\,023$ кДж/моль)

Таблица 1

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

Длины связей	R, Å	Валентные углы	Град	Атом	Заряды на атомах молекулы
C(2)-C(1)	1.51	C(1)-C(2)-C(3)	60	C(1)	-0.16
C(3)-C(2)	1.49	C(2)-C(3)-C(1)	60	C(2)	-0.21
C(1)-C(3)	1.51	C(3)-C(1)-C(2)	60	C(3)	-0.21
C(1)-C(4)	1.49	C(2)-C(1)-C(4)	119	C(4)	-0.13
C(4)-C(5)	1.51	C(1)-C(4)-C(5)	112	C(5)	-0.21
H(6)-C(4)	1.12	C(1)-C(4)-H(6)	109	H(6)	0.08
H(7)-C(4)	1.12	C(1)-C(4)-H(7)	110	H(7)	0.08
H(8)-C(5)	1.12	C(4)-C(5)-H(8)	111	H(8)	0.08
H(9)-C(5)	1.12	C(4)-C(5)-H(9)	110	H(9)	0.07
H(10)-C(5)	1.12	C(4)-C(5)-H(10)	111	H(10)	0.07
H(11)-C(3)	1.1	C(1)-C(3)-H(11)	119	H(11)	0.11
H(12)-C(2)	1.1	C(1)-C(2)-H(12)	119	H(12)	0.11
H(13)-C(1)	1.11	C(2)-C(1)-H(13)	118	H(13)	0.12
H(14)-C(3)	1.1	C(2)-C(3)-H(14)	119	H(14)	0.12
H(15)-C(2)	1.1	C(3)-C(2)-H(15)	119	H(15)	0.12

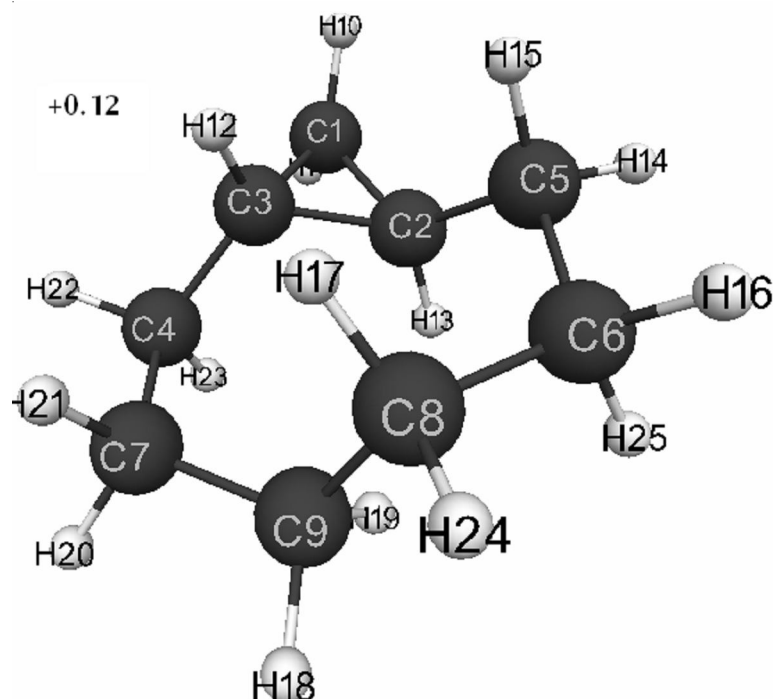


Рис. 2. Геометрическое и электронное строение молекулы бицикло[6,1,0]нонана
($E_0 = -132\,441$ кДж/моль, $E_{эл} = -752\,772$ кДж/моль)

Таблица 2

Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы бицикло[6,1,0]нонана

Длины связей	R, Å	Валентные углы	Град	Атом	Заряды на атомах молекулы
C(2)-C(1)	1.51	C(1)-C(2)-C(3)	60	C(1)	-0.2
C(3)-C(2)	1.51	C(2)-C(3)-C(1)	60	C(2)	-0.17
C(1)-C(3)	1.51	C(3)-C(1)-C(2)	61	C(3)	-0.16
C(3)-C(4)	1.49	C(1)-C(3)-C(4)	126	C(4)	-0.13
C(2)-C(5)	1.49	C(1)-C(2)-C(5)	126	C(5)	-0.13
C(5)-C(6)	1.52	C(2)-C(5)-C(6)	110	C(6)	-0.15
C(4)-C(7)	1.52	C(3)-C(4)-C(7)	110	C(7)	-0.15
C(6)-C(8)	1.52	C(5)-C(6)-C(8)	114	C(8)	-0.15
C(8)-C(9)	1.52	C(4)-C(7)-C(9)	114	C(9)	-0.15
H(10)-C(1)	1.11	C(3)-C(1)-H(10)	118	H(10)	0.11
H(11)-C(1)	1.1	C(3)-C(1)-H(11)	120	H(11)	0.11
H(12)-C(3)	1.11	C(1)-C(3)-H(12)	116	H(12)	0.12
H(13)-C(2)	1.11	C(1)-C(2)-H(13)	116	H(13)	0.12
H(14)-C(5)	1.12	C(2)-C(5)-H(14)	110	H(14)	0.08
H(15)-C(5)	1.12	C(2)-C(5)-H(15)	110	H(15)	0.08
H(16)-C(6)	1.12	C(5)-C(6)-H(16)	108	H(16)	0.07
H(17)-C(8)	1.12	C(6)-C(8)-H(17)	109	H(17)	0.08
H(18)-C(9)	1.12	C(8)-C(9)-H(18)	108	H(18)	0.07
H(19)-C(9)	1.12	C(8)-C(9)-H(19)	110	H(19)	0.08
H(20)-C(7)	1.12	C(9)-C(7)-H(20)	109	H(20)	0.07
H(21)-C(7)	1.12	C(9)-C(7)-H(21)	110	H(21)	0.08
H(22)-C(4)	1.12	C(3)-C(4)-H(22)	110	H(22)	0.08
H(23)-C(4)	1.12	C(3)-C(4)-H(23)	110	H(23)	0.08
H(24)-C(8)	1.12	C(6)-C(8)-H(24)	108	H(24)	0.07
H(25)-C(6)	1.12	C(5)-C(6)-H(25)	109	H(25)	0.08

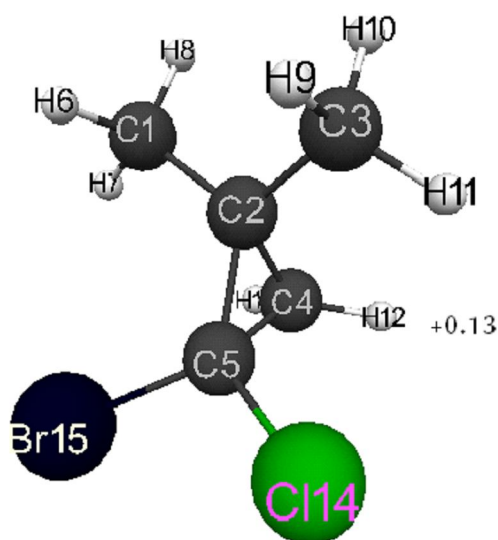


Рис. 3. Геометрическое и электронное строение молекулы 1-хлор-1-бром-2,2-диметилциклопропана ($E_0 = -142\,472$ кДж/моль, $E_{эл} = -537\,075$ кДж/моль)

Таблица 3

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

Длины связей	R, Å	Валентные углы	Град	Атом	Заряды на атомах молекулы
C(2)-C(1)	1.5	C(5)-C(2)-C(1)	119	C(1)	-0.19
C(4)-C(2)	1.51	C(5)-C(4)-C(2)	61	C(2)	-0.06
C(2)-C(3)	1.5	C(1)-C(2)-C(3)	113	C(3)	-0.19
C(5)-C(4)	1.51	C(1)-C(2)-C(4)	119	C(4)	-0.18
C(2)-C(5)	1.53	C(2)-C(4)-C(5)	61	C(5)	-0.17
H(6)-C(1)	1.12	C(2)-C(1)-H(6)	110	H(6)	0.09
H(7)-C(1)	1.12	C(2)-C(1)-H(7)	112	H(7)	0.09
H(8)-C(1)	1.12	C(2)-C(1)-H(8)	110	H(8)	0.09
H(9)-C(3)	1.12	C(2)-C(3)-H(9)	110	H(9)	0.09
H(10)-C(3)	1.12	C(2)-C(3)-H(10)	110	H(10)	0.09
H(11)-C(3)	1.12	C(2)-C(3)-H(11)	112	H(11)	0.09
H(12)-C(4)	1.11	C(2)-C(4)-H(12)	119	H(12)	0.13
H(13)-C(4)	1.11	C(2)-C(4)-H(13)	119	H(13)	0.13
Cl(14)-C(5)	1.73	C(4)-C(5)-Cl(14)	118	Cl(14)	-0.03
Br(15)-C(5)	1.91	C(2)-C(5)-Br(15)	121	Br(15)	0.04

Таблица 4

Показатели молекул, полученные методом АМ1

№	Некоторые соединения с малыми циклами	E ₀	E _{эл}	q _{max} ^{H+}	pKa
1	этилциклопропан	-75 002	-303 023	+0,12	29
2	бицикло[6,1,0]нонан	-132 441	-752 772	+0,12	29
3	1-хлор-1-бром-2,2-диметилциклопропан	-142 472	-537 075	+0,13	28

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бабкин, В. А. Квантово-химический расчет молекулы изобутилена методом MNDO / В. А. Бабкин, Д. С. Андреев // Квантово-химический расчет уникальных молекулярных систем : сб. науч. ст. – Волгоград : Изд-во ВолГУ, 2010. – Т. 1. – С. 176–177.

2. Бабкин, В. А. Квантово-химический расчет молекулы 2-метилбутена-1 методом MNDO / В. А. Бабкин, Д. С. Андреев // Квантово-химический расчет уникальных молекулярных систем : сб. науч. ст. – Волгоград : Изд-во ВолГУ, 2010. – Т. 1. – С. 177–179.

3. Бабкин, В. А. Квантово-химический расчет молекулы 2-метилбутена-2 методом MNDO / В. А. Бабкин, Д. С. Андреев // Квантово-химический расчет уникальных молекулярных систем : сб. науч. ст. – Волгоград : Изд-во ВолГУ, 2010. – Т. 1. – С. 179–180.

4. Бабкин, В. А. Квантово-химический расчет молекулы 2-метилпентена-1 методом MNDO / В. А. Бабкин, Д. С. Андреев // Квантово-химический расчет уникальных молекулярных систем : сб. науч. ст. – Волгоград : Изд-во ВолГУ, 2010. – Т. 1. – С. 181–182.

5. Бабкин, В. А. Квантово-химический расчет молекулы 2-этилбутена-1 методом MNDO / В. А. Бабкин, Д. С. Андреев // Квантово-химический расчет уникальных молекулярных систем : сб. науч. ст. – Волгоград : Изд-во ВолГУ, 2010. – Т. 1. – С. 183–185.

6. Бабкин, В. А. Квантово-химический расчет молекулы мономера катионной полимеризации гексен-1 методом MNDO / В. А. Бабкин, В. Ю. Дмитриев, Г. Е. Заиков // Квантово-химический расчет уникальных молекулярных систем : сб. науч. ст. – Волгоград : Изд-во ВолГУ, 2010. – Т. 1. – С. 93–95.

7. Бабкин, В. А. Квантово-химический расчет молекулы мономера катионной полимеризации гептен-1 методом MNDO / В. А. Бабкин, В. Ю. Дмитриев, Г. Е. Заиков // Квантово-химический расчет уникальных молекулярных систем : сб. науч. ст. – Волгоград : Изд-во ВолГУ, 2010. – Т. 1. – С. 95–97.

8. Бабкин, В. А. Квантово-химический расчет молекулы мономера катионной полимеризации декен-1 методом MNDO / В. А. Бабкин, В. Ю. Дмитриев, Г. Е. Заиков // Квантово-химический расчет уникальных молекулярных систем : сб. науч. ст. – Волгоград : Изд-во ВолГУ, 2010. – Т. 1. – С. 97–99.

9. Бабкин, В. А. Квантово-химический расчет молекулы мономера катионной полимеризации

нонен-1 методом MNDO / В. А. Бабкин, В. Ю. Дмитриев, Г. Е. Заиков // Квантово-химический расчет уникальных молекулярных систем : сб. науч. ст. – Волгоград : Изд-во ВолГУ, 2010. – Т. 1. – С. 99–102.

10. Бабкин, В. А. Квантово-химический расчет молекулы мономера катионной полимеризации октен-1 методом MNDO / В. А. Бабкин, В. Ю. Дмитриев, Г. Е. Заиков // Квантово-химический расчет уникальных молекулярных систем : сб. науч. ст. – Волгоград : Изд-во ВолГУ, 2010. – Т. 1. – С. 103–104.

11. Бабкин, В. А. О корреляционной зависимости универсального показателя кислотности с максимальным зарядом на атоме водорода Н-кис-

лот. Метод AM1 / В. А. Бабкин и [др.]. – Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – № 10. – С. 15–19.

12. Кеннеди, Дж. Катионная полимеризация олефинов / Дж. Кеннеди. – М., 1978. – 431 с.

13. Babkin, V.A. / V. A. Babkin [et al.] // Oxidation communication, 21. – 1998. – № 4. – P. 454–460.

14. Bode, B. M. Mol. Graphics Mod., 16 / B. M. Bode and M. S. Gordon J. – Amer. Chem. Soc., 1998. – P. 133–138.

15. Shmidt, M. W. J. Comput / M. W. Shmidt [et al.]. – Chem. 14. – Chem. Rev. Lett., 1993. – P. 1347–1363.

QUANTUM AND CHEMICAL CALCULATION OF MOLECULES OF SOME CONNECTIONS WITH MINOR CYCLES BY AM1 METHOD

V.A. Babkin, T.S. Bykova, V.T. Fomichev, G.A. Naumova, G.E. Zaikov

For the first time it is executed quantum chemical calculation of a molecules of ethylcyclopropane, bicyclo[6,1,0]nonane, 1-hlor-1-brom-2,2-dimethylcyclopropane by method AM1 with optimization of geometry on all parameters. The optimized geometrical and electronic structure of this connections is received. Acid force of ethylcyclopropane, bicyclo[6,1,0]nonane, 1-hlor-1-brom-2,2-dimethylcyclopropane is theoretically appreciated. It is established, than it to relate to a class of very weak H-acids ($28 \leq pK_a \leq 29$, where pK_a -universal index of acidity).

Key words: *quantum chemical calculation, method AM1, ethylcyclopropane, bicyclo[6,1,0]nonane, 1-hlor-1-brom-2,2-dimethylcyclopropane, acid strength.*