



УДК 547.854.83:544.183.25  
ББК 24.5

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ НЕКОТОРЫХ ЦИКЛОПРОПАНОВ МЕТОДОМ AM1

*В.А. Бабкин, А.И. Авраменко, В.Т. Фомичев, Г.Е. Заиков*

Впервые выполнен квантово-химический расчет некоторых циклопропанов 1,1-дихлор-2-п-хлорфенил-2-метилциклопропана, 1,1-дихлор-2-фенилциклопропана, 1-метил-1винил-2,2-дихлорциклопропана методом AM1 с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этих соединений. Теоретически оценена его кислотная сила (20 J pKa J 26). Установлено, что молекула 1,1-дихлор-2-п-хлорфенил-2-метилциклопропана относится к классу очень слабых кислот (pKa > 14).

**Ключевые слова:** квантово-химический расчет, метод AM1, 1,1-дихлор-2-п-хлорфенил-2-метилциклопропана, 1,1-дихлор-2-фенилциклопропан, 1-метил-1винил-2,2-дихлорциклопропан.

Целью настоящей работы является выполненный методом AM1 с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом, встроенным в PC GAMESS [4], квантово-химический расчет некоторых циклопропанов – 1,1-дихлор-2-п-хлорфенил-2-метилциклопропана, 1,1-дихлор-2-фенилциклопропана, 1-метил-1винил-2,2-дихлорциклопропана [2], в приближении изолированных молекул в газовой фазе, и теоретическая оценка его кислотной силы. Для визуального представления моделей молекул использовалась известная программа MacMolPlt [3].

### Результаты расчетов

Оптимизированное геометрическое и электронное строение, общая энергия и электронная энергия некоторых циклопро-

панов 1,1-дихлор-2-п-хлорфенил-2-метилциклопропана, 1,1-дихлор-2-фенилциклопропана, 1-метил-1винил-2,2-дихлорциклопропана получены методом AM1 и показаны на рисунках 1–3 и в таблицах 1–4. Используя известную формулу  $pK_a = 47.74 - 154.949 q_{\max}^{H^+} [1]$  ( $0,14 \leq q_{\max}^{H^+} \leq 0,18$  – максимальный заряд на атоме водорода, pKa – универсальный показатель кислотности, см. табл. 1), находим значение кислотной силы.

Таким образом, нами впервые выполнен квантово-химический расчет некоторых циклопропанов 1,1-дихлор-2-п-хлорфенил-2-метилциклопропана, 1,1-дихлор-2-фенилциклопропана, 1-метил-1винил-2,2-дихлорциклопропана методом AM1. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этих соединений. Теоретически оценена их кислотная сила  $+20 \leq pK_a \leq +26$ . Установлено, что 1,1-дихлор-2-п-хлорфенил-2-метилциклопропана, 1,1-дихлор-2-фенилциклопропана, 1-метил-1винил-2,2-дихлорциклопропана относятся к классу очень слабых Н-кислот (pKa > 14).

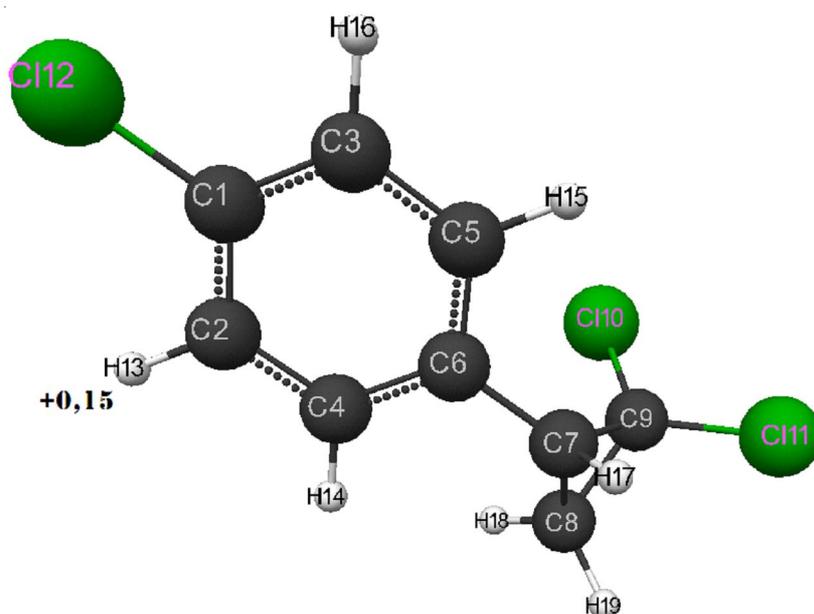


Рис. 1. Геометрическое и электронное строение молекулы 1,1-дихлор-2-п-хлорфенил-2-метилциклопропана ( $E_0 = -228\,508$  кДж/моль,  $E_{эл} = -1\,018\,155$  кДж/моль)

Таблица 1

**Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы 1,1-дихлор-2-п-хлорфенил-2-метилциклопропана**

Длины связей	R, Å	Валентные углы	Град	Атом	Заряды на атомах молекулы
C(2)-C(1)	1.40	C(3)-C(1)-C(2)	120	C(1)	-0.04
C(3)-C(1)	1.40	C(4)-C(2)-C(1)	120	C(2)	-0.11
C(4)-C(2)	1.39	C(5)-C(3)-C(1)	120	C(3)	-0.13
C(5)-C(3)	1.39	C(6)-C(4)-C(2)	121	C(4)	-0.11
C(6)-C(4)	1.40	C(7)-C(6)-C(4)	121	C(5)	-0.11
C(6)-C(5)	1.40	C(8)-C(7)-C(6)	122	C(6)	-0.06
C(7)-C(6)	1.47	C(9)-C(7)-C(6)	122	C(7)	-0.11
C(8)-C(7)	1.50	Cl(10)-C(9)-C(7)	120	C(8)	-0.19
C(9)-C(7)	1.52	Cl(11)-C(9)-C(7)	117	C(9)	-0.07
C(9)-C(8)	1.51	C(2)-C(1)-Cl(12)	120	Cl(10)	-0.01
Cl(10)-C(9)	1.72	C(1)-C(2)-H(13)	120	Cl(11)	-0.03
Cl(11)-C(9)	1.73	C(2)-C(4)-H(14)	120	Cl(12)	-0.04
Cl(12)-C(1)	1.70	C(3)-C(5)-H(15)	120	H(13)	0.15
H(13)-C(2)	1.10	C(1)-C(3)-H(16)	120	H(14)	0.14
H(14)-C(4)	1.10	C(6)-C(7)-H(17)	111	H(15)	0.14
H(15)-C(5)	1.10	C(7)-C(8)-H(18)	119	H(16)	0.15
H(16)-C(3)	1.10	C(7)-C(8)-H(19)	119	H(17)	0.15
H(17)-C(7)	1.11	-	-	H(18)	0.13
H(18)-C(8)	1.11	-	-	H(19)	0.13
H(19)-C(8)	1.11	-	-	-	-

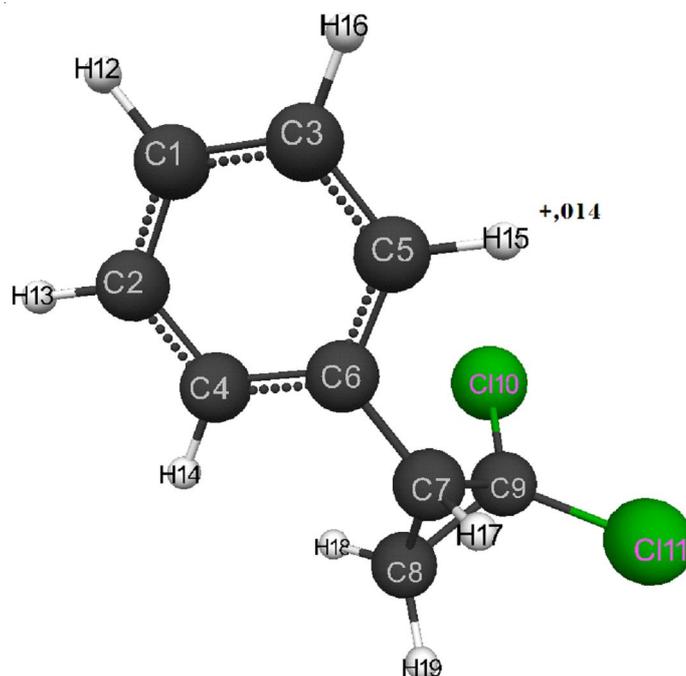


Рис. 2. Геометрическое и электронное строение молекулы 1,1-дихлор-2-фенилциклопропана  
( $E_0 = -193\,770$  кДж/моль,  $E_{эл} = -879\,837$  кДж/моль)

Таблица 2

Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы  
1,1-дихлор-2-фенилциклопропана

Длины связей	R, Å	Валентные углы	Град	Атом	Заряды на атомах молекулы
C(2)-C(1)	1.39	C(3)-C(1)-C(2)	120	C(1)	-0.12
C(3)-C(1)	1.39	C(4)-C(2)-C(1)	120	C(2)	-0.13
C(4)-C(2)	1.39	C(5)-C(3)-C(1)	120	C(3)	-0.13
C(5)-C(3)	1.39	C(6)-C(4)-C(2)	120	C(4)	-0.12
C(6)-C(4)	1.40	C(7)-C(6)-C(4)	121	C(5)	-0.11
C(6)-C(5)	1.40	C(8)-C(7)-C(6)	122	C(6)	-0.06
C(7)-C(6)	1.47	C(9)-C(7)-C(6)	122	C(7)	-0.10
C(8)-C(7)	1.51	Cl(10)-C(9)-C(7)	121	C(8)	-0.19
C(9)-C(7)	1.52	Cl(11)-C(9)-C(7)	118	C(9)	-0.07
C(9)-C(8)	1.51	C(2)-C(1)-H(12)	120	Cl(10)	-0.02
Cl(10)-C(9)	1.72	C(1)-C(2)-H(13)	120	Cl(11)	-0.03
Cl(11)-C(9)	1.73	C(2)-C(4)-H(14)	120	H(12)	0.13
H(12)-C(1)	1.10	C(3)-C(5)-H(15)	120	H(13)	0.13
H(13)-C(2)	1.10	C(1)-C(3)-H(16)	120	H(14)	0.13
H(14)-C(4)	1.10	C(6)-C(7)-H(17)	111	H(15)	0.14
H(15)-C(5)	1.10	C(7)-C(8)-H(18)	119	H(16)	0.13
H(16)-C(3)	1.10	C(7)-C(8)-H(19)	119	H(17)	0.14
H(17)-C(7)	1.11	-	-	H(18)	0.13
H(18)-C(8)	1.11	-	-	H(19)	0.13
H(19)-C(8)	1.11	-	-	-	-

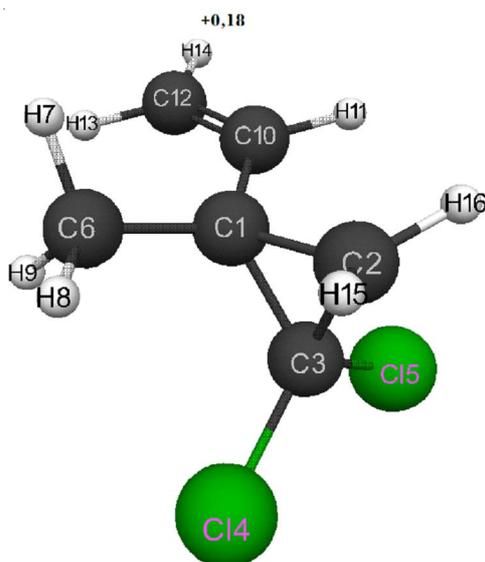


Рис. 3. Геометрическое и электронное строение молекулы 1-метил-1винил-2,2-дихлорциклопропана ( $E_0 = -156\,714$  кДж/моль,  $E_{эл} = -622\,705$  кДж/моль)

Таблица 3

**Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы 1-метил-1винил-2,2-дихлорциклопропана**

Длины связей	R, Å	Валентные углы	Град	Атом	Заряды на атомах молекулы
C(2)-C(1)	1.51	C(3)-C(2)-C(1)	61	C(1)	-0.05
C(3)-C(2)	1.50	C(1)-C(3)-C(2)	60	C(2)	-0.19
Cl(4)-C(3)	1.72	C(2)-C(1)-C(3)	59	C(3)	-0.07
Cl(5)-C(3)	1.73	C(1)-C(3)-Cl(4)	119	CL(4)	-0.03
C(6)-C(1)	1.50	C(1)-C(3)-Cl(5)	119	CL(5)	-0.03
H(7)-C(6)	1.12	C(2)-C(1)-C(6)	118	C(6)	-0.19
H(8)-C(6)	1.12	C(1)-C(6)-H(7)	110	H(7)	0.09
H(9)-C(6)	1.12	C(1)-C(6)-H(8)	111	H(8)	0.09
C(10)-C(1)	1.47	C(1)-C(6)-H(9)	110	H(9)	0.09
H(11)-C(10)	1.10	C(2)-C(1)-C(10)	118	C(10)	-0.14
C(12)-C(10)	1.33	C(1)-C(10)-H(11)	115	H(11)	0.13
H(13)-C(12)	1.10	C(1)-C(10)-C(12)	126	C(12)	-0.20
H(14)-C(12)	1.10	C(10)-C(12)-H(13)	123	H(13)	0.12
H(15)-C(2)	1.11	C(10)-C(12)-H(14)	122	H(14)	0.18
H(16)-C(2)	1.11	C(1)-C(2)-H(15)	119	H(15)	0.13
—	—	C(1)-C(2)-H(16)	119	H(16)	0.13

Таблица 4

**Общая энергия ( $E_0$ ), суммарная энергия связей ( $E_{эл}$ ), максимальный заряд на атоме водорода ( $q_{max}^{H^+}$ ), универсальный показатель кислотности pKa алициклических олефинов**

№ п/п	Алициклические олефины	$-E_0$ кДж/моль	$-E_{эл}$ кДж/моль	$q_{max}^{H^+}$	pKa
1	1,1-дихлор-2-п-хлорфенил-2-метилциклопропана	-228 508	-1 018 155	0,15	24
2	1,1-дихлор-2-фенилциклопропана	-193 770	-879 837	0,14	26
3	1-метил-1винил-2,2-дихлорциклопропана	-156 714	-622 705	0,18	20

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бабкин, В. А. О корреляционной зависимости универсального показателя кислотности с максимальным зарядом на атоме водорода Н-кислот. Метод AM1 / В. А. Бабкин [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – № 10. – С. 15–19.

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

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

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

## QUANTUM AND CHEMICAL CALCULATION OF SOME CYCLOPROPANES BY AM1 METHOD

*V.A. Babkin, A.I. Avramenko, V.T. Fomichev, G.E. Zaikov*

For the first time it is executed quantum chemical calculation of some cyclopropanes of 1,1-dihlor-2-p-hlorphenyl-2-methylcyclopropane, 1,1-dihlor-2-phenylcyclopropane, 1-methyl-1vinil-2,2-dihlorcyclopropane by method AM1 with optimization of geometry on all parameters. The optimized geometrical and electronic structure of this connections is received. Acid force of 1,1-dihlor-2-p-hlorphenyl-2-methylcyclopropane, 1,1-dihlor-2-phenylcyclopropane, 1-methyl-1vinil-2,2-dihlorcyclopropane is theoretically appreciated. It is established, than it to relate to a class of very weak H-acids ( $+20 \leq pK_a \leq +26$ , where pKa-universal index of acidity).

**Key words:** *quantum chemical calculation, method AM1, 1,1-dihlor-2-p-hlorphenyl-2-methylcyclopropane, 1,1-dihlor-2-phenylcyclopropane, 1-methyl-1vinil-2,2-dihlorcyclopropane, acid strength.*