

Квантово-химический расчёт олефинов, разветвленных в β -положении в толуоле, методом DFT

Quantum-chemical calculation of olefins branched in the β -position in toluene by the DFT method

В.А. БАБКИН¹, А.В. ЧУЛКОВА¹, А.П. СЕНИЧКИНА¹, Е.Д. СБОЙЧАКОВА¹, Д.С. АНДРЕЕВ¹,
Н.С. МИНАЕВ¹, В.С. БЕЛОУСОВА², М.И. АРЦИС³, А.Е. ХАРЛОВ⁴, Е.С. ТИТОВА⁵

V.A. BABKIN¹, A.V. CHULKOVA¹, A.P. SENICHKINA¹, E.D. SBOYCHAKOVA¹, D.S. ANDREEV¹,
N.S. MINAEV¹, V.S. BELOUSOVA², M.I. ARTSIS³, A.E. KHARLOV⁴, E.S. TITOVA⁵

¹ Себряковский филиал Волгоградского государственного технического университета, Михайловка, Волгоградская область, Россия

² Первый Московский Государственный медицинский университет имени И.М. Сеченова, Москва, Россия

³ Институт биохимической физики РАН, Москва, Россия

⁴ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

⁵ Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

¹ Sebyakovsky Branch of Volgograd State Technical University, Mikhaylovka, Volgograd region, Russia

² I.M. Sechenov First Moscow State Medical University, Moscow, Russia

³ Institute of Biochemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

⁴ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

⁵ Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia

babkin_v.a@mail.ru

Впервые выполнен квантово-химический расчет молекулы 4-метилпентена-1, 4-метилгексена-1, 4,4-диметилпентена-1 в толуоле классическим методом DFT. Теоретически оценена их кислотная сила ($pK_a = 30-29$). Установлено, что изучаемые олефины относятся к классу очень слабых Н-кислот ($pK_a > 14$).

Ключевые слова: квантово-химический расчет, метод DFT, 4-метилпентен-1, 4-метилгексен-1, 4,4- диметилпентен-1, толуол, кислотная сила

For the first time, the quantum chemical calculation of the 4-methylpentene-1, 4-methylhexene-1, 4,4-dimethylpentene-1 molecule in toluene was performed using the classical DFT method. Their acid strength is theoretically estimated ($pK_a = 30-29$). It has been established that the studied olefins belong to the class of very weak H-acids ($pK_a > 14$).

Keywords: quantum-chemical calculation, DFT, 4-methylpentene-1, 4-methylhexene-1, 4,4-dimethylpentene-1, tolyol, acid strength

DOI: 10.35164/0554-2901-2026-02-30-33

Введение

Олефины 4-метилпентен-1, 4-метилгексен-1 и 4,4-диметилпентен-1, содержащие разветвление в β -положении к двойной связи, представляют собой классические мономеры для катионной полимеризации и служат основой для получения широкого спектра полимерных материалов [1]. Дж.П. Кеннеди, анализируя в известном обзоре [1] свои работы и работы Р.Ф. Килли, Д.Х. Велча, С.А. Маккензи, Дж.Дж. Эллиота, В. Найгела, Р. Бакскайя, В.Р. Эдвардса, Н.Ф. Чемберлена, Г. Сартона, Х. Ламменса, Дж. Сифферта, отмечает следующее: олефин 4-метилпентен-1 – активный катионный мономер, который является субстратом для получения высокомолекулярных каучукообразных полимеров. Контролируемую, весьма быструю полимеризацию этого олефина в присутствии кислот Льюиса можно провести при минус 78°C [1].

Мономер 4-метилгексен-1, как и другие β -разветвлённые олефины, представляет собой классический объект для изучения катионной полимеризации, позволяющий получать ряд полимерных продуктов [1]. Его полимеризация до высокомолекулярных соединений эффективно протекает в присутствии кислот Фриделя–Крафтса в среде алкилгалогенидных растворителей. Бакскайя пришел к аналогичным выводам, изучая исчезновение оптической активности, обусловленной наличием асимметрического атома углерода в концевой группе. В работе с использованием ЯМР-

спектрометра с рабочей частотой 300 МГц в этом полимере обнаружено значительное количество неизомеризованных звеньев в цепи.

Мономер 4,4-диметилпентен-1 тоже относится к классическим олефинам, способным к катионной полимеризации, из которых можно получать различные полимеры [1]. Эдвардс и Чемберлен отметили, что после полимеризации чистого 4,4-диметилпентена-1 в присутствии твердого $AlCl_3$ при 0°C [1] получены полимеры с высокой степенью изотактичности.

Хотя изучаемые олефины были синтезированы ещё в середине XX века, их квантово-химическое исследование методом DFT до сих пор не проводилось, особенно в среде такого классического для подобных реакций растворителя, как толуол. В связи с этим целью данной работы является проведение DFT-расчётов для молекул указанных мономеров в растворе толуола.

Методическая часть

Для квантово-химического расчета 4-метилпентена-1, 4-метилгексена-1 и 4,4-диметилпентена-1 в толуоле был выбран метод DFT, за который в 1998 году В. Конн получил Нобелевскую премию [2], в базе 6-311G**, наилучшим образом учитывающем корреляцию электронов [3]. Для этого был выбран расчёт пяти возможных конфигураций для каждого из изучаемых олефинов в растворителе. Для оптимизации геометрии молекул применяли стандартный

градиентный метод, доступный в рамках программного пакета Firefly [4]. Эта программа частично основана на исходном коде GAMESS (US) [5], что подтверждает ее высокую научную репутацию и надежность.

В рамках данного исследования также проведена теоретическая оценка кислотной силы молекул, что позволит глубже понять их химические свойства. Для визуализации моделей молекул использована программа MacMolPlt [6], которая позволяет создавать наглядные трехмерные изображения молекул, что существенно облегчает анализ и интерпретацию полученных данных.

Результаты расчётов

При расчете молекула толуола была поставлена в несколько позиций относительно изучаемых олефинов, и после расчета были выбраны наиболее энергетически выгодные конфигурации.

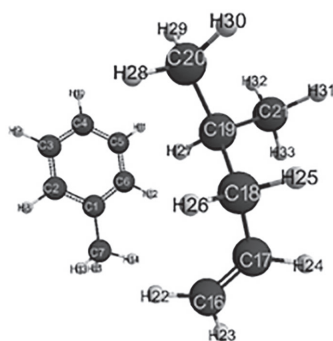


Рис. 1. Геометрическое и электронное строение молекулы 4-метилпентен-1 в толуоле ($E_0 = -1330632$ кДж/моль, $E_{эл} = -3109871$ кДж/моль).

Оптимизированное геометрическое и электронное строение, общая энергия и электронная энергия выбранных конфигураций молекул 4-метилпентена-1, 4-метилгексена-1 и 4,4-диметилпентена-1 в толуоле получены методом DFT в базе 6-311G** и показаны на рис. 1–3 и в табл. 1–3. Используя формулу:

$$pK_a = 50,048 - 150,078q_{\max}^{H^+} [7],$$

Таблица 1. Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы 4-метилпентен-1 в толуоле.

Связь	Длина связи, R, Å	Валентные углы	Величина валентного угла, град	Атом	Заряды на атомах молекулы, δ
C(2)-C(1)	1,39	C(2)-C(1)-C(6)	118	C(1)	-0,140
C(3)-C(2)	1,39	C(3)-C(2)-C(1)	121	C(2)	-0,063
C(4)-C(3)	1,39	C(4)-C(3)-C(2)	120	C(3)	-0,110
C(5)-C(4)	1,39	C(5)-C(4)-C(3)	119	C(4)	-0,098
C(6)-C(5)	1,39	C(6)-C(5)-C(4)	120	C(5)	-0,108
C(6)-C(1)	1,40	C(7)-C(1)-C(2)	121	C(6)	-0,070
C(7)-C(1)	1,50	H(8)-C(1)-C(2)	119	C(7)	-0,299
H(8)-C(2)	1,09	H(9)-C(3)-C(2)	120	H(8)	+0,092
H(9)-C(3)	1,09	H(10)-C(4)-C(3)	120	H(9)	+0,101
H(10)-C(4)	1,08	H(11)-C(5)-C(4)	120	H(10)	+0,101
H(11)-C(5)	1,09	H(12)-C(6)-C(5)	120	H(11)	+0,101
H(12)-C(6)	1,09	H(13)-C(7)-C(1)	111	H(12)	+0,093
H(13)-C(7)	1,09	H(14)-C(7)-C(1)	111	H(13)	+0,122
H(14)-C(7)	1,09	H(15)-C(7)-C(1)	111	H(14)	+0,140
H(15)-C(7)	1,09	C(16)-C(17)-C(18)	127	H(15)	+0,140
C(17)-C(16)	1,33	C(18)-C(17)-C(16)	125	C(16)	-0,218
C(18)-C(17)	1,50	C(19)-C(18)-C(17)	115	C(17)	-0,147
C(19)-C(18)	1,54	C(20)-C(19)-C(18)	110	C(18)	-0,223
C(20)-C(19)	1,53	C(21)-C(19)-C(18)	112	C(19)	-0,257
C(21)-C(19)	1,53	H(22)-C(16)-C(17)	124	C(20)	-0,308
H(22)-C(16)	1,09	H(23)-C(16)-C(17)	122	C(21)	-0,317
H(23)-C(16)	1,09	H(24)-C(17)-C(16)	119	H(22)	+0,110
H(24)-C(17)	1,09	H(25)-C(18)-C(17)	109	H(23)	+0,117
H(25)-C(18)	1,10	H(26)-C(18)-C(17)	109	H(24)	+0,115
H(26)-C(18)	1,10	H(27)-C(19)-C(18)	107	H(25)	+0,132
H(27)-C(19)	1,10	H(28)-C(20)-C(19)	112	H(26)	+0,126
H(28)-C(20)	1,09	H(29)-C(20)-C(19)	111	H(27)	+0,139
H(29)-C(20)	1,09	H(30)-C(20)-C(19)	111	H(28)	+0,119
H(30)-C(20)	1,10	H(31)-C(21)-C(19)	111	H(29)	+0,130
H(31)-C(21)	1,10	H(32)-C(21)-C(19)	111	H(30)	+0,115
H(32)-C(21)	1,09	H(33)-C(21)-C(19)	112	H(31)	+0,115
H(33)-C(21)	1,09			H(32)	+0,126
				H(33)	+0,124

($q_{\max}^{H^+} = +0,140; +0,144$ и $+0,141$, соответственно, табл. 1–3), где pK_a – универсальный показатель кислотности, $q_{\max}^{H^+}$ – максимальный заряд на атоме водорода), находим значение кислотной силы $pK_a = 30, 29$ и 30 , соответственно.

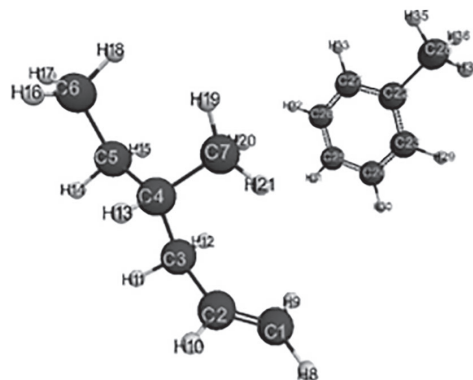


Рис. 2. Геометрическое и электронное строение молекулы 4-метилгексена-1 в толуоле ($E_0 = -1433728$ кДж/моль, $E_{эл} = -3472078$ кДж/моль).

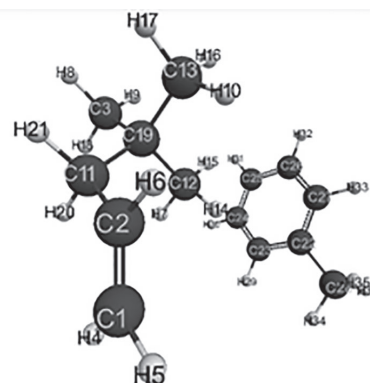


Рис. 3. Геометрическое и электронное строение молекулы 4,4-диметилпентена-1 в толуоле ($E_0 = -1433733$ кДж/моль, $E_{эл} = -3621782$ кДж/моль).

Таблица 2. Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы 4-метилгексена-1 в толуоле.

Связь	Длина связи, R, Å	Валентные углы	Величина валентного угла, град	Атом	Заряды на атомах молекулы, δ
C(2)-C(1)	1,33	C(2)-C(1)-H(8)	122	C(1)	-0,211
C(3)-C(2)	1,49	C(3)-C(2)-C(1)	125	C(2)	-0,150
C(4)-C(3)	1,54	C(4)-C(3)-C(2)	114	C(3)	-0,218
C(5)-C(4)	1,53	C(5)-C(4)-C(3)	110	C(4)	-0,256
C(6)-C(5)	1,52	C(6)-C(5)-C(4)	115	C(5)	-0,252
C(7)-C(4)	1,53	C(7)-C(4)-C(3)	111	C(6)	-0,330
H(8)-C(1)	1,09	H(9)-C(1)-C(2)	121	C(7)	-0,297
H(9)-C(1)	1,09	H(10)-C(2)-C(1)	119	H(8)	+0,116
H(10)-C(2)	1,09	H(11)-C(3)-C(2)	109	H(9)	+0,114
H(11)-C(3)	1,10	H(12)-C(3)-C(2)	110	H(10)	+0,107
H(12)-C(3)	1,10	H(13)-C(4)-C(3)	108	H(11)	+0,136
H(13)-C(4)	1,10	H(14)-C(5)-C(4)	108	H(12)	+0,126
H(14)-C(5)	1,10	H(15)-C(5)-C(4)	109	H(13)	+0,130
H(15)-C(5)	1,10	H(16)-C(6)-C(5)	111	H(14)	+0,123
H(16)-C(6)	1,10	H(17)-C(6)-C(5)	111	H(15)	+0,124
H(17)-C(6)	1,09	H(18)-C(6)-C(5)	112	H(16)	+0,118
H(18)-C(6)	1,09	H(19)-C(7)-C(4)	112	H(17)	+0,124
H(19)-C(7)	1,09	H(20)-C(7)-C(4)	111	H(18)	+0,123
H(20)-C(7)	1,10	H(21)-C(7)-C(4)	111	H(19)	+0,122
H(21)-C(7)	1,09	C(22)-C(27)-C(26)	121	H(20)	+0,119
C(22)-C(27)	1,40	C(23)-C(22)-C(27)	118	H(21)	+0,130
C(23)-C(22)	1,40	C(24)-C(23)-C(22)	121	C(22)	-0,136
C(24)-C(23)	1,39	C(25)-C(24)-C(23)	120	C(23)	-0,067
C(25)-C(24)	1,39	C(26)-C(25)-C(24)	119	C(24)	-0,110
C(26)-C(25)	1,39	C(27)-C(26)-C(25)	120	C(25)	-0,097
C(27)-C(26)	1,39	C(28)-C(22)-C(27)	121	C(26)	-0,110
C(28)-C(22)	1,50	H(29)-C(23)-C(22)	119	C(27)	-0,069
H(29)-C(23)	1,09	H(30)-C(24)-C(23)	120	C(28)	-0,300
H(30)-C(24)	1,09	H(31)-C(25)-C(24)	120	H(29)	+0,093
H(31)-C(25)	1,08	H(32)-C(26)-C(25)	120	H(30)	+0,100
H(32)-C(26)	1,09	H(33)-C(27)-C(26)	120	H(31)	+0,100
H(33)-C(27)	1,09	H(34)-C(28)-C(22)	111	H(32)	+0,100
H(34)-C(28)	1,09	H(35)-C(28)-C(22)	111	H(33)	+0,093
H(35)-C(28)	1,09	H(36)-C(28)-C(22)	111	H(34)	+0,129
H(36)-C(28)	1,10			H(35)	+0,130
				H(36)	+0,144

Таблица 3. Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы 4,4-диметилпентена-1 в толуоле.

Связь	Длина связи, R, Å	Валентные углы	Величина валентного угла, град	Атом	Заряды на атомах молекулы, δ
C(2)-C(1)	1,33	C(2)-C(1)-H(4)	121	C(1)	-0,209
C(3)-C(19)	1,53	C(3)-C(19)-C(11)	108	C(2)	-0,150
H(4)-C(1)	1,09	H(5)-C(1)-C(2)	122	C(3)	-0,274
H(5)-C(1)	1,09	H(6)-C(2)-C(1)	118	H(4)	+0,110
H(6)-C(2)	1,09	H(7)-C(12)-C(19)	111	H(5)	+0,115
H(7)-C(12)	1,10	H(8)-C(3)-C(19)	111	H(6)	+0,112
H(8)-C(3)	1,10	H(9)-C(3)-C(19)	111	H(7)	+0,112
H(9)-C(3)	1,09	H(10)-C(13)-C(19)	112	H(8)	+0,117
H(10)-C(13)	1,09	C(11)-C(2)-C(1)	125	H(9)	+0,122
C(11)-C(2)	1,50	C(12)-C(19)-C(11)	110	H(10)	+0,123
C(12)-C(19)	1,53	C(13)-C(19)-C(11)	111	C(11)	-0,195
C(13)-C(19)	1,53	H(14)-C(12)-C(19)	111	C(12)	-0,265
H(14)-C(12)	1,09	H(15)-C(12)-C(19)	111	C(13)	-0,283
H(15)-C(12)	1,09	H(16)-C(13)-C(19)	110	H(14)	+0,126
H(16)-C(13)	1,09	H(17)-C(13)-C(19)	111	H(15)	+0,138
H(17)-C(13)	1,10	H(18)-C(3)-C(19)	111	H(16)	+0,123
H(18)-C(3)	1,10	C(19)-C(11)-C(2)	116	H(17)	+0,118
C(19)-C(11)	1,55	H(20)-C(11)-C(2)	109	H(18)	+0,119
H(20)-C(11)	1,10	H(21)-C(11)-C(2)	109	C(19)	-0,324
H(21)-C(11)	1,10	C(22)-C(27)-C(26)	121	H(20)	+0,126
C(22)-C(27)	1,40	C(23)-C(22)-C(27)	118	H(21)	+0,137
C(23)-C(22)	1,39	C(24)-C(23)-C(22)	121	C(22)	-0,129
C(24)-C(23)	1,39	C(25)-C(24)-C(23)	120	C(23)	-0,067
C(25)-C(24)	1,39	C(26)-C(25)-C(24)	119	C(24)	-0,103
C(26)-C(25)	1,39	C(27)-C(26)-C(25)	120	C(25)	-0,104
C(27)-C(26)	1,39	C(28)-C(22)-C(27)	121	C(26)	-0,109
C(28)-C(22)	1,50	H(29)-C(23)-C(22)	119	C(27)	-0,073
H(29)-C(23)	1,09	H(30)-C(24)-C(23)	120	C(28)	-0,298
H(30)-C(24)	1,09	H(31)-C(25)-C(24)	120	H(29)	+0,092
H(31)-C(25)	1,08	H(32)-C(26)-C(25)	120	H(30)	+0,100
H(32)-C(26)	1,09	H(33)-C(27)-C(26)	120	H(31)	+0,100
H(33)-C(27)	1,09	H(34)-C(28)-C(22)	111	H(32)	+0,100
H(34)-C(28)	1,09	H(35)-C(28)-C(22)	111	H(33)	+0,092
H(35)-C(28)	1,09	H(36)-C(28)-C(22)	111	H(34)	+0,123
H(36)-C(28)	1,10			H(35)	+0,138
				H(36)	+0,141

Таблица 4. Общая энергия (E_0), электронная энергия ($E_{эл}$), максимальный заряд атома водорода ($q_{\max}^{H^+}$), универсальный показатель кислотности (рКа).

№	Олефин в толуоле ($C_6H_5CH_3$)	E_0 , кДж/моль	$E_{эл}$, кДж/моль	$q_{\max}^{H^+}$	рКа
1	4-метилпентен-1 + $C_6H_5CH_3$	-1330632	-3109871	+0,140	30
2	4-метилгексен-1 + $C_6H_5CH_3$	-1433728	-3472078	+0,144	29
3	4,4- диметилпентен-1 + $C_6H_5CH_3$	-1433733	-3621782	+0,141	30

Заключение

Таким образом, впервые проведено квантово-химическое исследование молекул олефинов 4-метилпентен-1, 4-метилгексен-1, 4,4-диметилпентен-1 в толуоле, с использованием теории функционала плотности (DFT). Расчёт позволил получить не только оптимизированную геометрическую структуру молекулы, то есть пространственное расположение всех атомов с учетом длин связей и валентных углов, но и детальную информацию о ее электронном строении, включая распределение электронной плотности.

Из всех возможных конфигураций выбраны модели с наибольшей энергией. В результате расчетов были теоретически определены для этих конфигураций значения рКа 4-метилпентена-1 в толуоле, равное 30, рКа 4-метилгексена-1 в толуоле, равное 29, и рКа 4,4-диметилпентена-1 в толуоле, равное 30. Полученные значения 30, 29 и 30 указывают на то, что 4-метилпентен-1, 4-метилгексен-1, 4,4-диметилпентен-1 в толуоле являются чрезвычайно слабыми Н-кислотами (рКа значительно больше 14).

Сравнительный расчет изучаемых молекул олефинов, разветвленных в β -положении, и теоретическая оценка кислотной силы показали, что толуол не влияет на величину максимального заряда атома водорода и, как следствие, на величину кислотной силы.

Литература

1. Кеннеди Дж. Катионная полимеризация олефинов: пер. с англ. М.: Мир, 1978. 431 с.
2. Кон, Вальтер [Электронный ресурс] // Википедия: свободная энциклопедия. URL: https://ru.wikipedia.org/wiki/Кон,_Вальтер (дата обращения: 12.11.2025).
3. Цирельсон В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела. М.: Бинوم, 2010. 496 с. ISBN 978-5-9963-0080-8.
4. Granovsky A.A. Firefly version 8 [Электронный ресурс] // Firefly computational chemistry program, 2013. URL: <https://classic.chem.msu.su/firefly/index.html> (дата обращения: 20.11.2025).
5. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General Atomic and Molecular Electronic Structure System // Journal of Computational Chemistry. 1993. Vol. 14. PP. 1347–1363. DOI: 10.1002/jcc.540141112.
6. Bode B.M., Gordon M.S. MacMolPlt: A graphical user interface for GAMESS // Journal of Molecular Graphics and Modelling. 1998. Vol. 16, N3. PP. 133–138. DOI: 10.1016/s1093-3263(99)00002-9.
7. Babkin V.A., Kozhuhova A.V. Andreev D.S., Ignatov A.V., Rakhimov A.I., Rakhimova N.A., Belousova V.S., Titova E.S., Denisyuk A.R., Prochukhan K.Yu. Quantum-Chemical Calculation of Some Molecules of Trifluoromethylstyroles by the DFT Method // Fluorine notes. 2019. N2 (123). PP. 5–6. URL: http://en.notes.fluorine1.ru/public/2019/2_2019/article_3.html. DOI 10.17677/fn20714807.2019.02.03.