

Введение Циклопентадиен – один из наиболее реакционно-способных катионных мономеров [1]. Впервые систематические исследования полимеризации циклопентадиена провели Штаудингер и Бурсон в 1926 г. [2-3] в присутствии разнообразных галогенидов металлов: SnCl₄, AlCl₃, BCl₃, TiCl₄ и FeCl₃ при низкой температуре, и отметили, что полимеризация является быстрым экзотермическим процессом. Эти же исследователи доказали полимерную природу такого продукта, измерив его молекулярный вес криоскопическим методом (1·10³–7·10³). И в дальнейшем, полимеризация циклопентадиена достаточно подробно изучалась многими другими исследователями [1]. 2,3-диметилциклопентадиен впервые изучили Азо и Охара в 1969 году, и отметили, что он образует полимер с существенным преобладанием 1,4-структуры [4]. Несмотря на это, до сих пор эти диены не изучались методами квантовой химии. В связи с этим, целью настоящей работы является квантово-химический расчет молекул циклопентадиена и 2,3-диметилциклопентадиена 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 циклопентадиена и 2,3-диметилциклопентадиена получены методом AM1 и показаны на рис.1-2 и в табл. 1-3. Из таблицы 1 видно, что молекула циклопентадиена представляет собой искажённое бензольное кольцо, в котором связи C1-C2, C1-C5 и C3-C4 одинарны и находятся в диапазоне 1,47-1,51Å, а C4-C5 близки по длине к двойным связям и равны 1,36Å. В связи с этим, валентные углы кольца равны находятся в диапазоне 103-110°, а не 120 градусов, как в бензольном кольце. Аналогичная ситуация с ковалентными длинами связей и валентными углами в молекуле 2,3-диметилциклопентадиена. Применяя известную формулу $pK_a = 47.74 - 154.949 \cdot \rho$ [7] ($\rho = +0,14$ и $0,11$ максимальные заряды на атомах водорода, pK_a универсальный показатель кислотности см. табл.1-2), находим значения кислотной силы равные $pK_a = 26$ и 31 . Очевидно, что замена в молекуле циклопентадиена любого атома водорода на метильные группы уменьшает кислотную силу. Рис. 1

Геометрическое и электронное строение молекулы циклопентадиена ($E_0 = -69596$ кДж/моль, $E_{эл} = -250449$ кДж/моль) Таблица 1 Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы циклопентадиена

Длины связей R, Å	Валентные углы Град	Заряды на атомах																																					
C(2)-C(1)	C(3)-C(2)	C(4)-C(3)	C(5)-C(4)	C(5)-C(1)	H(6)-C(2)	H(7)-C(3)	H(8)-C(4)	H(9)-C(5)	H(10)-C(1)	H(11)-C(1)	1,51	1,36	1,47	1,36	1,51	1,09	1,09	1,09	1,09	1,12	1,12	C(3)-C(2)-C(1)	C(4)-C(3)-C(2)	C(5)-C(1)-C(2)	H(6)-C(2)-C(1)	H(7)-C(3)-C(2)	H(8)-C(4)-C(3)	H(9)-C(5)-C(4)	H(10)-C(1)-C(2)	H(11)-C(1)-C(2)	110	109	103	122	128	123	128	111	111

Таблица 2 Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы 2,3-диметилциклопентадиена

Длины связей R, А Валентные углы Град Н(2)-С(1) С(3)-С(1) С(4)-С(3) С(5)-С(4) С(6)-С(5) С(6)-С(1) Н(7)-С(6) Н(8)-С(6) Н(9)-С(5) С(10)-С(3) С(11)-С(4) Н(12)-С(11) Н(13)-С(11) Н(14)-С(11) Н(15)-С(10) Н(16)-С(10) Н(17)-С(10) 1,11 1,36 1,48 1,36 1,51 1,51 1,12 1,12 1,11 1,51 1,41 1,12 1,12 1,12 1,12 1,12 1,12 С(1)-С(3)-С(4) С(3)-С(4)-С(5) С(4)-С(5)-С(6) С(5)-С(6)-С(1) С(6)-С(1)-С(3) Н(7)-С(6)-С(1) Н(8)-С(6)-С(1) Н(9)-С(6)-С(4) С(10)-С(3)-С(1) С(11)-С(4)-С(3) Н(12)-С(11)-С(4) Н(13)-С(11)-С(4) Н(14)-С(11)-Н(4) Н(15)-С(10)-Н(3) Н(16)-С(10)-Н(3) Н(17)-С(10)-Н(3) 109 109 110 103 110 111 111 128 128 123 110 110 111 111 110 110 Рис. 2 Геометрическое и электронное строение молекулы 2,3-диметилциклопентадиен ($E_0 = -446569$ кДж/моль, $E_{эл} = -99673$ кДж/моль) Общая энергия (E_0 , кДж/моль), максимальный заряд на атоме водорода () и универсальный показатель кислотности (pK_a) молекул: Мономер - E_0 pK_a циклопентадиен 69596 +0,14 26 2,3-диметил-циклопентадиен 446569 +0,11 31 Таким образом, нами впервые выполнен квантово-химический расчет молекул циклопентадиена и 2,3-диметилциклопентадиена методом AM1. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этих соединений. Теоретически оценены их кислотные силы $pK_a = 26$ и 31. Установлено, что циклопентадиен и 2,3-диметилциклопентадиен относятся к классу очень слабых Н-кислот ($pK_a > 14$). Кроме того, замечена тенденция уменьшения кислотной силы молекулы циклопентадиена при замене в ней атомов водорода на метильные группы