

Введение Впервые полимеризацию 1,2-диметилциклопентадиена, 2,3-диметилциклопентадиена и 1,3-диметилциклопентадиена изучили Азо и Охара в работе [1]. 1,3-диметилциклопентадиен наиболее устойчивый среди семи возможных дизамещённых изомеров, и легко может быть получен в чистом виде. Полимеризацию проводили в среде толуола и метиленхлорида при 0 и -780С в присутствии катализаторов $\text{BF}_3 \bullet \text{OEt}_2$, SnCl_4 и TiCl_4 . Реакция доходила до высоких степеней превращения, и продукты имели характеристическую вязкость предела 0,1 – 1,0. Все полимеры были растворимы. Как и для полициклопентадиена и его монозамещённых производных, характеристическая вязкость этих полимеров зависит от природы инициатора и катализатора, и уменьшается в ряду $\text{BF}_3 \bullet \text{OEt}_2$, SnCl_4 и TiCl_4 , причём, с понижением температуры и полярности растворителя, вязкость полимера возрастает [2]. Микроструктура цепей полученных полимеров изучена спектроскопически. В ИК-спектрах присутствуют полосы поглощения тризамещённых двойных связей и метильных групп двух типов. Чёткие сигналы ЯМР свидетельствуют об одинаковом количестве метильных протонов у насыщенного и ненасыщенного атомов углерода ($\text{CH}_3 - \text{C}$ при 0,96 м.д. и $\text{CH}_3 - \text{C} = \text{C}$ при 1,66 м.д.) и близком к теоретически рассчитанному отношению (10) общего числа протонов к числу протонов в ненасыщенном положении. Эти данные свидетельствуют об отсутствии изомеризации как в ходе полимеризации, так и после её завершения [2]. При полимеризации 2,3-диметилциклопентадиена образуется полимер с существенным преобладанием 1,4-структуры. Очевидно, полимеризация протекает по стерически затруднённому пути [1, 2]. 1,2-диметилциклопентадиен также способен к катионной полимеризации, что практически все звенья цепи полимера присоединены по типу 3,4. По-видимому, система избегает неблагоприятных стерических препятствий и присоединения мономеров осуществляется в менее напряжённом 3,4-положении [1, 2]. Другая информация по механизмам элементарных актов вышеперечисленных диметилпентадиенов практически отсутствует, и в особенности это касается механизмов на электронном уровне. В связи с этим, целью настоящей работы является квантово-химический расчет молекул 1,2-диметилциклопентадиена, 2,3-диметилциклопентадиена и 1,3-диметилциклопентадиена [2] методом AB INITIO в базисе 6-311G** с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом, встроенным в PC GAMESS [3], в приближении изолированной молекулы в газовой фазе и теоретическая оценка их кислотной силы, как первого шага в изучении механизмов элементарных актов полимеризации этих мономеров. Для визуального представления модели молекул использовалась программа MacMolPlt [4]. Результаты расчетов Оптимизированное геометрическое и электронное строение, общая энергия, электронная энергия молекул и заряды на атомах 1,2-диметилциклопентадиена, 2,3-диметилциклопентадиена и 1,3-диметилциклопентадиена, полученные

методом АВ INITIO в базисе 6-311G**, показаны на рис.1-3 и в табл.1. Оптимизированные длины аналогичных связей изучаемых молекул диметилциклопентадиена, в принципе, одинаковы во всех трёх молекулах. Двойные связи C(1)-C(2) и C(3)-C(4) равны 1,33Å. Одинарные связи C(4)-C(10) и C(3)-C(9) (см. рис. 1), C(2)-C(3), C(3)-C(4), C(4)-C(5), C(3)-C(11), C(2)-C(9) (см. рис. 2), C(2)-C(9), C(4)-C(11) (см. рис. 3) находятся в диапазоне 1,48-1,51 Å. Валентные углы в циклах C(1)-C(2)-C(3), C(2)-C(3)-C(4), C(1)-C(5)-C(4) и C(2)-C(1)-C(5) находятся в диапазоне от 1030 до 1100. Валентные углы метильной группы во всех трёх моделях одинаковы и равны 1110. Углы типа C(1)-C(2)-C(8), C(2)-C(3)-C(9) и C(4)-C(10)-H(11) (см., например, рис. 1) находятся в диапазоне от 1240 до 1280. Значение максимальных зарядов на атоме водорода также показано на рис. 1-3. Используя известную формулу $pK_a = 49.04 - 134.61q_{maxH^+}$ [5], используемую, например, в работах [6-31], ($q_{maxH^+} = +0.12, +0.11, +0.11$ - максимальный заряд на атоме водорода, pK_a - универсальный показатель кислотности см. табл.1) находим значения кислотной силы равные $pK_a = 33$. Рис. 1 - Геометрическое и электронное строение молекулы 1,2-диметилциклопентадиена. ($E_0 = -710070$ кДж/моль, $E_{эл} = -1462707$ кДж/моль) Рис. 2 - Геометрическое и электронное строение молекулы 2,3-диметилциклопентадиена. ($E_0 = -710083$ кДж/моль, $E_{эл} = -1462796$ кДж/моль) Таким образом, нами впервые выполнен квантово-химический расчет молекул 1,2-диметилциклопентадиена, 2,3-диметилциклопентадиена и 1,3-диметилциклопентадиена методом АВ INITIO в базисе 6-311G**. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этих соединений, тем самым исследован молекулярный дизайн некоторых производных диметилпентадиенов. Теоретически оценена их кислотная сила, $pK_a = 33, 34, 34$. Из чего следует, что кислотная сила изучаемых диметилциклопентадиенов не зависит от местоположения метильной группы в цикле. Установлено, что 1,2-диметилциклопентадиена, 2,3-диметилциклопентадиена и 1,3-диметилциклопентадиена относятся к классу очень слабых Н-кислот ($pK_a > 14$). Рис. 3 - Геометрическое и электронное строение молекулы 1,3-диметилциклопентадиена. ($E_0 = -2009083$ кДж/моль, $E_{эл} = -3200295$ кДж/моль)

Таблица 1 - Заряды на атомах молекул диметилциклопентадиенов 1,2-диметилциклопентадиен (см. рис 2,3-диметилциклопентадиен 1,3-диметилциклопентадиен

Атом	С(1)	С(2)	С(3)	С(4)	С(5)	Н(6)	Н(7)	Н(8)	С(9)	С(10)	Н(11)	Н(12)	Н(13)	Н(14)	Н(15)	Н(16)	Н(17)
1,2-диметилциклопентадиен	-0.16	-0.07	-0.13	-0.19	-0.09	+0.12	+0.12	+0.09	-0.18	-0.19	+0.10	+0.11	+0.09	+0.08	+0.11	+0.11	+0.09
2,3-диметилциклопентадиен	-0.16	-0.11	-0.11	-0.16	-0.11	+0.11	+0.11	+0.09	-0.17	+0.09	-0.17	+0.10	+0.10	+0.10	+0.10	+0.10	+0.10
1,3-диметилциклопентадиен	-0.18	-0.10	-0.09	-0.17	-0.10	+0.11	+0.11	+0.08	-0.17	+0.08	-0.17	+0.10	+0.10	+0.10	+0.10	+0.10	+0.10

Таблица 2 - Общая энергия (E_0), электронная энергия

(Еэл), максимальный заряд на атоме водорода ($q_{\max H^+}$) и универсальный показатель кислотности (pK_a) молекул диметилпентадиенов № Мономер -Е0 (кДж/моль) -Еэл (кДж/моль) $q_{\max H^+}$ pK_a 1 1,2-диметилциклопентадиен -710070 -1462707 +0,12 33 2 2,3-диметилциклопентадиен -710083 -1462796 +0,11 34 3 1,3-диметилциклопентадиен -2009083 -3200295 +0,11 34