

Введение Литературные данные по изучению катионной полимеризации 1,1-дихлор-2,2,3-триметилцикло-пропана и 1,хлор-1-бром-2,2-диметилциклопропана практически отсутствуют. Известно только то, что при полимеризации этих производных циклопропана Пинази и сотрудники [1] установили, что в присутствии инициаторов типа кислот Льюиса образуются олигомеры со следующей структурой молекул: В процессе полимеризации на одно мономерное звено выделяется 1 моль HCl [2]. Также до настоящего времени отсутствует другая информация по геометрической и электронной структуре этих соединений с малыми циклами. Неизвестны механизмы элементарных актов катионной полимеризации 1,1-дихлор-2,2,3-триметилцикло-пропана и 1,хлор-1-бром-2,2-диметил-циклопропана (иницирование-рост-обрыв), не выяснены природа активных центров и роль активности и селективности применяемых катализаторов. В связи с этим, целью настоящей работы является квантово-химический расчет молекул 1,1-дихлор-2,2,3-триметилциклопропана и 1,хлор-1-бром-2,2-диметилциклопропана методом AM1 с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом, встроенным в PC GAMESS [3], в приближении изолированной молекулы в газовой фазе как первый шаг в решении вышеперечисленных задач, и теоретическая оценка их кислотной силы. Для визуального представления моделей молекул использовалась известная программа Mac Mol Plt [3]. Результаты расчетов Оптимизированное геометрическое и электронное строение, общая энергия и электронная энергия молекул 1,1-дихлор-2,2,3-триметил-циклопропана и 1,хлор-1-бром-2,2-диметил-циклопропанаполучены методом AM1 и показаны на рис.1-2 и в табл.1-2. Применяя известную формулу $pK_a = 47.74 - 154.949 [q_{max}H^+]$ ($q_{max}H^+ = +0,13$ - максимальные заряды на атомах водорода, pK_a - универсальный показатель кислотности см. табл.1-2), находим значения кислотной силы равные $pK_a = 28$. Таблица 1 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы 1,1-дихлор-2,2,3-триметилциклопропана

Длины связей R,Å										Валентные углы Град									
C(2)-C(1)	C(3)-C(1)	C(3)-C(2)	Cl(4)-C(1)	Cl(5)-C(1)	C(6)-C(2)	C(7)-C(3)	C(8)-C(2)	H(9)-C(7)	H(10)-C(7)	H(11)-C(7)	H(12)-C(6)	H(13)-C(6)	H(14)-C(6)	H(15)-C(8)	H(16)-C(8)	H(17)-C(8)	H(18)-C(3)		
1.52	1.51	1.52	1.73	1.73	1.50	1.50	1.50	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12		
C(3)-C(2)-C(1)	C(2)-C(1)-C(3)	C(1)-C(3)-C(2)	C(4)-C(1)-C(2)	C(5)-C(1)-C(2)	C(6)-C(2)-C(1)	C(7)-C(2)-C(1)	C(8)-C(2)-C(1)	H(9)-C(7)-C(3)	H(10)-C(7)-C(3)	H(11)-C(7)-C(3)	H(12)-C(6)-C(2)	H(13)-C(6)-C(2)	H(14)-C(6)-C(2)	H(15)-C(8)-C(2)	H(16)-C(8)-C(2)	H(17)-C(8)-C(2)	H(18)-C(9)-C(18)		
60	60	60	120	119	120	122	118	110	110	112	109	110	112	110	112	110	116		

Таким образом, нами впервые выполнен квантово-химический расчет молекул 1,1-дихлор-2,2,3-триметилциклопропана и 1,хлор-1-бром-2,2-диметил-циклопропана методом AM1. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этих соединений. Теоретически оценены их кислотные силы $pK_a = 28$. Рис. 1 - Геометрическое и электронное строение молекулы 1,1-дихлор-2,2,3-

триметилциклопропана ($E_0 = -159478$ кДж/моль, $E_{эл} = -670949$ кДж/моль)

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

Длины связей R, Å		Валентные углы Град	
C(2)-C(1)	1.51	C(4)-C(2)	1.53
C(2)-C(3)	1.12	C(5)-C(4)	1.12
C(2)-C(5)	1.12	H(6)-C(1)	1.11
H(7)-C(1)	1.11	H(8)-C(1)	1.73
H(9)-C(3)	1.91	H(10)-C(3)	
H(11)-C(3)		H(12)-C(4)	
H(13)-C(4)		Cl(14)-C(5)	
Br(15)-C(5)			

Общая энергия (E_0), электронная энергия ($E_{эл}$), максимальный заряд на атоме водорода ($q_{\max H^+}$) и универсальный показатель кислотности (pK_a) молекул

Мономер	E_0 (кДж/ моль)	$E_{эл}$ (кДж/ моль)	$q_{\max H^+}$	pK_a
1,1-дихлор-2,2,3-триметилциклопропан	-159478	-670949	+0,13	28
1,хлор-1-бром-2,2-диметилциклопропан	-142472	-537075	+0,13	28

Установлено, что 1,1-дихлор-2,2,3-триметил-циклопропан и 1,хлор-1-бром-2,2-диметилциклопропан относятся к классу очень слабых Н-кислот ($pK_a > 14$).