

Введение Олефины, разветвлённые в *g*, *δ* и *e*- положениях по отношению к двойной связи: 5-метилгексен-1, 5-метилгептен-1 и 6-метилгептен-1 - являются классическими мономерами катионной полимеризации [1]. 5-метилгексен-1 впервые полимеризовали Эдвардс и Чемберлен [2] в растворе метилхлорида при -730С и с катализатором $AlCl_3$. На основании данных ЯМР-анализа авторы сделали вывод о том, что полимер при низкой температуре содержит примерно эквимольные количества изомеризованных и обычных звеньев, тогда как продукт, полученный при высокой температуре, практически не содержит изомеризованных звеньев [1]. Кетли [3] использовал для полимеризации этого олефина $AlBr_3$ в этилхлориде при -78 и -850С и получил полимеры довольно низкого молекулярного веса ($M_n \sim 6000$). При -1000С полимеризация не протекала. Согласно данным ЯМР- и ИК-спектроскопии, полимер содержит набор из всех возможных типов мономерных звеньев [1]. В ходе исследования изомеризационной полимеризации Бакскай [4] рассмотрел полимеризацию 5-метилгептена-1. В реакции был использован этот мономер и $AlBr_3$ в этилхлориде при -750С. Различие в оптическом вращении мономера и полимера позволило сделать вывод о том, что 14-20% полимера содержит неизомеризованные или частично изомеризованные звенья [1]. Полимеризацию 6-метилгептена-1 ($AlBr_3$ в этилхлориде, -780С) изучал Кетли [3]. Полученный полимер имел низкий молекулярный вес ($M_n 2200$) и содержал, согласно некоторым спектроскопическим данным, весь набор частично изомеризованных структур [1]. Кетли и Эриг [5] отметили также, что ЯМР-спектр полимера 6-метилгептена-1, полученного катионным способом, свидетельствует об отсутствии в нём полностью изомеризованных звеньев [1]. Другая экспериментальная информация по полимеризации этих мономеров практически отсутствует. Также до настоящего времени практически полностью отсутствует информация о механизме элементарных актов (инициирование-рост-обрыв) на электронном уровне, неизвестна структура активных центров и не решены вопросы селективности этих весьма интересных мономеров. В связи с этим, целью настоящей работы является квантово-химический расчет молекул 5-метилгексен-1, 5-метилгептен-1 и 6-метилгептен-1 [1] методом MNDO с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом, встроенным в PC GAMESS [6], в приближении изолированной молекулы в газовой фазе и теоретическая оценка их кислотной силы как первого шага в изучении механизмов элементарных актов полимеризации этих олефинов. Для визуального представления модели молекулы использовалась программа MacMolPlt [7]. Результаты расчетов Оптимизированное геометрическое и электронное строение, общая энергия и электронная энергия молекул 5-метилгексен-1, 5-метилгептен-1 и 6-метилгептен-1 получена методом MNDO и показана на рис.1-3 и в табл.1-4. Используя известную формулу $pK_a = 42.11 - 147.18q_{max}H^+$ [8] ($q_{max}H^+ = +0,05$ - максимальный заряд на атоме водорода,

pKa - универсальный показатель кислотности см. табл.1-4), которая с успехом используется, например, в работах [9-12], находим значение кислотной силы равное $pK_a = 35$. Таким образом, нами впервые выполнен квантово-химический расчет молекул 5-метилгексен-1, 5-метилгептен-1 и 6-метилгептен-1 методом MNDO. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этого соединения. Теоретически оценена его кислотная сила $pK_a = 35$.

Установлено, что 5-метилгексен-1, 5-метилгептен-1 и 6-метилгептен-1 относятся к классу очень слабых Н-кислот ($pK_a > 14$). рис. 1 - Геометрическое и электронное строение молекулы 5-метилгексен-1. ($E_0 = -105543$ кДж/моль, $E_{эл} = -494847$ кДж/моль)

рис. 2 - Геометрическое и электронное строение молекулы 5-метилгептен-1. ($E_0 = -120627$ кДж/моль, $E_{эл} = -612365$ кДж/моль)

рис. 3 - Геометрическое и электронное строение молекулы 6-метилгептен-1. ($E_0 = -120632$ кДж/моль, $E_{эл} = -606018$ кДж/моль) Таблица 1 - Оптимизированные длины

связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы 5-метилгексен-1

Длины связей R, Å	Валентные углы Град
C(2)-C(1)	1.34
C(1)-C(2)-C(3)	127
C(3)-C(2)	1.51
C(2)-C(3)-C(4)	113
C(4)-C(3)	1.54
C(3)-C(4)-C(5)	116
C(5)-C(4)	1.55
C(4)-C(5)-C(6)	114
C(6)-C(5)	1.54
C(7)-C(5)-C(6)	111
C(7)-C(5)	1.54
C(4)-C(5)-C(7)	111
H(8)-C(2)	1.10
C(1)-C(2)-H(8)	119
H(9)-C(1)	1.09
C(2)-C(1)-H(9)	124
H(10)-C(1)	1.09
C(2)-C(1)-H(10)	122
H(11)-C(3)	1.12
C(2)-C(3)-H(11)	108
H(12)-C(3)	1.11
C(2)-C(3)-H(12)	110
H(13)-C(4)	1.11
C(3)-C(4)-H(13)	108
H(14)-C(4)	1.11
C(3)-C(4)-H(14)	109
H(15)-C(6)	1.11
C(5)-C(6)-H(15)	112
H(16)-C(6)	1.11
C(5)-C(6)-H(16)	112
H(17)-C(6)	1.11
C(5)-C(6)-H(17)	111
H(18)-C(5)	1.12
C(4)-C(5)-H(18)	108
H(19)-C(7)	1.11
C(5)-C(7)-H(19)	112
H(20)-C(7)	1.11
C(5)-C(7)-H(20)	111
H(21)-C(7)	1.11
C(5)-C(7)-H(21)	111

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

5-метилгептен-1

Длины связей R, Å	Валентные углы Град
C(2)-C(1)	1.34
C(1)-C(2)-C(3)	127
C(3)-C(2)	1.51
C(2)-C(3)-C(4)	113
C(4)-C(3)	1.54
C(3)-C(4)-C(5)	116
C(5)-C(4)	1.55
C(4)-C(5)-C(6)	116
C(6)-C(5)	1.55
C(7)-C(5)-C(6)	113
C(7)-C(5)	1.54
C(4)-C(5)-C(7)	111
H(8)-C(2)	1.10
C(1)-C(2)-H(8)	119
H(9)-C(1)	1.09
C(2)-C(1)-H(9)	124
H(10)-C(1)	1.09
C(2)-C(1)-H(10)	122
H(11)-C(3)	1.12
C(2)-C(3)-H(11)	108
H(12)-C(3)	1.11
C(2)-C(3)-H(12)	110
H(13)-C(4)	1.12
C(3)-C(4)-H(13)	108
H(14)-C(4)	1.11
C(3)-C(4)-H(14)	109
H(15)-C(6)	1.11
C(5)-C(6)-H(15)	109
H(16)-C(6)	1.12
C(5)-C(6)-H(16)	108
H(17)-C(6)	1.12
C(5)-C(6)-H(17)	107
H(18)-C(7)	1.11
C(5)-C(7)-H(18)	113
H(19)-C(7)	1.11
C(5)-C(7)-H(19)	111
H(20)-C(7)	1.11
C(5)-C(7)-H(20)	111
C(21)-C(6)	1.53
C(5)-C(6)-C(21)	119
H(22)-C(21)	1.11
C(6)-C(21)-H(22)	110
H(23)-C(21)	1.11
C(6)-C(21)-H(23)	112
H(24)-C(21)	1.11
C(6)-C(21)-H(24)	112

Таблица 3 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы 6-метилгептен-1

Длины связей R, Å	Валентные углы Град
C(2)-C(1)	1.34
C(1)-C(2)-C(3)	127
C(3)-C(2)	1.51
C(3)-C(22)-C(4)	116
C(4)-C(22)	1.54
C(22)-C(4)-C(5)	118
C(5)-C(4)	1.55
C(4)-C(5)-C(6)	113
C(6)-C(5)	1.54
C(7)-C(5)-C(6)	111
C(7)-C(5)	1.54
C(4)-C(5)-C(7)	111
H(8)-C(2)	1.10
C(1)-C(2)-H(8)	119
H(9)-C(1)	1.09
C(2)-C(1)-H(9)	124
H(10)-C(1)	1.09
C(2)-C(1)-H(10)	122
H(11)-C(3)	1.12
C(2)-C(3)-H(11)	108
H(12)-C(3)	1.11
C(2)-C(3)-H(12)	110
H(13)-	

C(4) 1.11 C(22)-C(4)-H(13) 108 H(14)-C(4) 1.12 C(22)-C(4)-H(14) 107 H(15)-C(6) 1.11
C(5)-C(6)-H(15) 112 H(16)-C(6) 1.11 C(5)-C(6)-H(16) 112 H(17)-C(6) 1.11 C(5)-C(6)-
H(17) 111 H(18)-C(5) 1.12 C(4)-C(5)-H(18) 108 H(19)-C(7) 1.11 C(5)-C(7)-H(19) 112
H(20)-C(7) 1.11 C(5)-C(7)-H(20) 111 H(21)-C(7) 1.11 C(5)-C(7)-H(21) 111 C(22)-C(3)
1.54 C(2)-C(3)-C(22) 113 H(23)-C(22) 1.12 C(3)-C(22)-H(23) 108 H(24)-C(22) 1.11 C(3)-
C(22)-H(24) 109 Таблица 4 - Общая энергия (E_0 , кДж/моль), максимальный заряд
на атоме водорода ($q_{\max H^+}$), универсальный показатель кислотности (pK_a)
мономеров Мономер E_0 Эл $q_{\max H^+}$ pK_a 5-метилгексен-1 -105543 -494847 +0,05
35 5-метилгептен-1 -120627 -612365 +0,05 35 6-метилгептен-1 -120632 -606018
+0,05 35