

Введение Экспериментальные данные по изучению катионной полимеризации алициклических олефинов, в частности, цикlopentана, 1-метиленициклопентана, 1,2-диметиленициклопентана, 1,2,3,4,5-пентаметиленициклопентана, практически отсутствуют до настоящего времени, не считая небольшой заметки по 1-метиленициклопентану [1]. Также отсутствует информация по геометрической и электронной структуре этих алициклических олефинов. Неизвестны механизмы элементарных актов катионной полимеризации этих мономеров (инициирование-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 цикlopentана, 1-метиленициклопентана, 1,2-диметиленициклопентана, 1,2,3,4,5-пентаметиленициклопентана методом AM1 с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом, встроенным в PC GAMESS [2], 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 MacMolPlt [3]. Результаты расчетов Оптимизированное геометрическое и электронное строение, общая энергия и электронная энергия молекул цикlopentана, 1-метиленициклопентана, 1,2-диметиленициклопентана и 1,2,3,4,5-пентаметиленициклопентана получены методом AM1 и показаны на рис. 1-4 и в табл. 1-5. Применяя известную формулу $pK_a = 47.74 - 154.949 q_{\max H^+}$ [4-5] ($q_{\max H^+} = +0.06; +0.11; +0.12$ и $+0.12$ - максимальные заряды на атомах водорода, pK_a - универсальный показатель кислотности (см. табл. 1-5), находим значения кислотной силы, равные $pK_a = 35; 31; 29$ и 29 соответственно. Таблица 1 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы цикlopentан

Длины связей R, Å	Валентные углы Град
C(2)-C(1)	1.52
C(5)-C(3)-C(2)	108
C(3)-C(2)	1.52
C(1)-C(2)-C(3)	108
C(3)-C(5)	1.52
C(4)-C(5)-C(3)	108
C(4)-C(1)	1.52
C(2)-C(1)-C(4)	107
C(5)-C(4)	1.52
C(1)-C(4)-C(5)	107
H(6)-C(3)	1.12
C(2)-C(3)-H(6)	110
H(7)-C(3)	1.12
C(5)-C(3)-H(6)	111
H(8)-C(4)	1.12
C(2)-C(3)-H(7)	111
H(9)-C(4)	1.12
C(5)-C(3)-H(7)	110
H(10)-C(5)	1.12
C(1)-C(4)-H(8)	111
H(11)-C(5)	1.12
C(1)-C(4)-H(9)	110
H(12)-C(2)	1.12
C(4)-C(5)-H(10)	111
H(13)-C(1)	1.12
C(4)-C(5)-H(11)	110
H(14)-C(1)	1.12
C(1)-C(2)-H(12)	111
H(15)-C(2)	1.12
C(2)-C(1)-H(13)	111
C(2)-C(1)-H(14)	110
C(1)-C(2)-H(15)	110

Рис. 1 - Геометрическое и электронное строение молекулы цикlopentан. ($E_0 = -75141$ кДж/моль, $E_{el} = -312218$ кДж/моль) Таблица 2 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы 1-метиленициклопентан

Длины связей R, Å	Валентные углы Град
C(2)-C(1)	1.49
C(5)-C(4)-C(1)	107
C(4)-C(1)	1.49
C(2)-C(1)-C(4)	110
C(4)-C(5)	1.53
C(3)-C(5)-C(4)	108
C(5)-C(3)	1.52
C(2)-C(3)-C(5)	108
C(6)-C(1)	1.33
C(2)-C(1)-C(6)	125
H(7)-C(3)	1.12
C(2)-C(3)-H(7)	111
H(8)-C(3)	1.12
C(2)-C(3)-H(8)	110
H(9)-C(4)	1.12
C(1)-C(4)-H(9)	110
H(10)-C(4)	1.12
C(5)-C(4)-H(9)	111
H(11)-C(5)	1.12
C(1)-C(4)-H(10)	110
H(12)-C(5)	1.12
C(5)-C(4)-H(10)	111
H(13)-C(2)	1.12
C(3)-C(5)-	

H(11) 111 H(14)-C(6) 1.10 C(3)-C(5)-H(12) 110 H(15)-C(6) 1.10 C(1)-C(2)-H(13) 111 H(16)-C(2) 1.12 C(1)-C(6)-H(14) 122 C(1)-C(6)-H(15) 122 C(1)-C(2)-H(16) 110 Рис. 2 - Геометрическое и электронное строение молекулы 1-метиленциклопентан. ($E_0 = -87415$ кДж/моль, $E_{эл} = -377181$ кДж/моль) Таблица 3 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы 1,2-

диметиленциклопентан Длины связей R, Å Валентные углы Град C(2)-C(1) 1.47 C(5)-C(4)-C(1) 107 C(3)-C(2) 1.50 C(1)-C(2)-C(3) 109 C(4)-C(1) 1.50 C(6)-C(2)-C(3) 124 C(4)-C(5) 1.53 C(2)-C(1)-C(4) 109 C(5)-C(3) 1.53 C(3)-C(5)-C(4) 107 C(6)-C(2) 1.33 C(2)-C(3)-C(5) 107 C(7)-C(1) 1.33 C(1)-C(2)-C(6) 126 H(8)-C(3) 1.12 C(2)-C(1)-C(7) 126 H(9)-C(3) 1.12 C(2)-C(3)-H(8) 110 H(10)-C(4) 1.12 C(2)-C(3)-H(9) 110 H(11)-C(4) 1.12 C(1)-C(4)-H(10) 110 H(12)-C(5) 1.12 C(5)-C(4)-H(10) 111 H(13)-C(5) 1.12 C(1)-C(4)-H(11) 110 H(14)-C(6) 1.10 C(5)-C(4)-H(11) 111 H(15)-C(6) 1.10 C(3)-C(5)-H(12) 111 H(16)-C(7) 1.10 C(3)-C(5)-H(13) 110 H(17)-C(7) 1.10 C(2)-C(6)-H(14) 122 C(2)-C(6)-H(15) 123 C(1)-C(7)-H(16) 123 C(1)-C(7)-H(17) 122 Рис. 3 - Геометрическое и электронное строение молекулы 1,2-диметиленциклопентан. ($E_0 = -99687$ кДж/моль, $E_{эл} = -448334$ кДж/моль) Таблица 4 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы 1,2,3,4,5-

пентаметиленциклопентан Длины связей R, Å Валентные углы Град 1 2 3 4 C(2)-C(1) 1.48 C(5)-C(4)-C(1) 108 C(3)-C(2) 1.48 C(1)-C(2)-C(3) 108 C(4)-C(1) 1.48 C(17)-C(2)-C(3) 126 C(4)-C(5) 1.48 C(2)-C(1)-C(4) 108 C(5)-C(3) 1.48 C(3)-C(5)-C(4) 108 C(6)-C(1) 1.34 C(19)-C(5)-C(4) 126 H(7)-C(20) 1.10 C(2)-C(3)-C(5) 108 H(8)-C(20) 1.10 C(20)-C(3)-C(5) 126 H(9)-C(18) 1.10 C(2)-C(1)-C(6) 126 H(10)-C(18) 1.10 C(3)-C(20)-H(7) 122 H(11)-C(19) 1.10 C(3)-C(20)-H(8) 122 H(12)-C(19) 1.10 C(4)-C(18)-H(9) 122 H(13)-C(17) 1.10 C(4)-C(18)-H(10) 122 H(14)-C(6) 1.10 C(5)-C(19)-H(11) 122 H(15)-C(6) 1.10 C(5)-C(19)-H(12) 122 H(16)-C(17) 1.10 C(2)-C(17)-H(13) 122 Окончание табл. 4 1 2 3 4 C(17)-C(2) 1.34 C(1)-C(6)-H(14) 122 C(18)-C(4) 1.34 C(1)-C(6)-H(15) 122 C(19)-C(5) 1.34 C(2)-C(17)-H(16) 122 C(20)-C(3) 1.34 C(1)-C(2)-C(17) 126 C(1)-C(4)-C(18) 126 C(5)-C(4)-C(18) 126 C(3)-C(5)-C(19) 126 C(2)-C(3)-C(20) 126 Рис. 4 - Геометрическое и электронное строение молекулы 1,2,3,4,5-

пентаметиленциклопентан ($E_0 = -136495$ кДж/моль, $E_{эл} = -685760$ кДж/моль) Таблица 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 Циклопентан -75141 -312218 +0,06 35 2 1-метиленцикло-пентан -87415 -377181 +0,11 31 3 1,2-диметиленцикло-пентан -99687 -448334 +0,12 29 4 1,2,3, - триметилцикло-пентан -111959 -523092 +0,12 29 5 1,2,3,4, -тетраметилцикло-пентан -124228 -601359 +0,12 29 4 1,2,3,4,5-пентаме-тиленциклопентан -136495 -685760 +0,12 29 Таким образом, нами впервые выполнен квантово-химический расчет молекул циклопентана, 1-метиленциклопентана, 1,2-диметиленциклопентана и 1,2,3,4,5-пентаметиленциклопентана методом AM1. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этих соединений. Теоретически

оценены их кислотные силы, равные $pK_a = 35; 31; 29$ и 29 соответственно. Установлено, что цикlopентан, 1-метиленциклопентан, 1,2-диметиленциклопентан и 1,2,3,4,5-пентаметиленциклопентан относятся к классу очень слабых Н-кислот ($pK_a > 14$). Кроме того, замечена следующая тенденция: с увеличением количества метиленовых групп цикlopентана pK_a уменьшается, а кислотная сила увеличивается. Причём, эта зависимость носит экспоненциальный характер (см. табл. 5).