

Введение Полимеризация 1-метили 3-метилбициклогептанов в присутствии катализаторов SnCl₄, TiCl₄, AlBr₃ в метиленхлориде при достаточно высоких температурах (около 790 С) впервые была изучена в 1971 г. авторами работы [1-2], которые на основании данных ЯМР-спектроскопии показали, что мономерное звено содержит две метильные группы и полимеризация протекает с раскрытием цикла по механизму, аналогичному механизму полимеризации бицикло[4,1,0]гептана и бицикло[n,1,0]алканов [2-3]. До настоящего времени другие данные по полимеризации этих соединений с малыми циклами практически отсутствуют. До сих пор не известны механизмы элементарных актов полимеризации на электронном наноуровне, не изучена природа активных центров и не оценена кислотная сила этих мономеров и катализаторов. В связи с этим, целью настоящей работы является квантово-химический расчет молекул 3-метилбицикло[4.1.0]гептана и 1-метилбицикло[6.1.0]октана методом AM1 с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом, встроенным в PC GAMESS [4], в приближении изолированной молекулы в газовой фазе и теоретическая оценка его кислотной силы как первого шага в решении этих задач. Для визуального представления моделей молекул использовалась известная программа MacMolPlt [5]. Результаты расчетов Оптимизированное геометрическое и электронное строение, общая энергия и электронная энергия молекул 3-метилбицикло[4.1.0]гептана и 1метилбицикло[6.1.0]октана получены методом AM1 и показаны на рис.1-2 и в табл.1-3.Из таблиц видно, что все связи C-H и C-C в обеих молекулах близки к ковалентным и находятся в диапазонах, соответственно, 1,10-1,12нм и 1,49-1,42нм. Углы в треугольниках C7-C8-C11 и C2-C3-C9 равны 60 градусов соответственно. В больших циклах углы находятся в диапазоне 110-1200 в молекуле 3-метилбицикло[4.1.0]гептан и 113-1220 для молекулы 1-метилбицикло[6.1.0]октан. В метильных группах углы близки к тетраэдрическим. Применяя формулу $pK_a = 47.74 - 154.949$ [6] ($\rho = +0,11$ максимальные заряды на атомах водорода, ρK_a универсальный показатель кислотности см. табл.1-3), которая удачно использовалась, например, в работе [7], находим значения кислотной силы этих соединений, равные $pK_a = 31$. Таблица 1 Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы 3-

Длины связей R,A	Валентные углы Град	Н(2)-C(1)	Н(3)-C(1)	Н(4)-C(1)	С(1)-C(5)	С(5)-C(6)	С(6)-C(7)	С(7)-C(8)	С(8)-C(9)	С(9)-C(10)	С(10)-C(5)	С(5)-Н(12)	С(6)-Н(13)	С(6)-Н(14)	С(7)-Н(15)	С(8)-Н(16)	С(9)-Н(17)	С(9)-Н(18)	С(10)-Н(19)	С(10)-Н(20)	С(11)-C(7)	С(11)-C(8)	С(11)-Н(21)	С(11)-Н(22)																					
1.11	1.11	1.11	1.51	1.52	1.49	1.51	1.49	1.51	1.52	1.12	1.12	1.12	1.10	1.10	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.50	1.50	1.10	1.10	Н(2)-C(1)-C(5)	Н(3)-C(1)-C(5)	Н(4)-C(1)-C(5)	С(6)-C(5)-C(1)	С(7)-C(6)-C(5)	С(8)-C(7)-C(6)	С(9)-C(8)-C(7)	С(10)-C(9)-C(8)	С(11)-C(7)-C(8)	Н(12)-C(5)-C(1)	Н(13)-C(6)-C(5)	Н(14)-C(6)-C(5)	Н(15)-C(7)-C(6)	Н(16)-C(8)-C(7)	Н(17)-C(9)-C(8)	Н(18)-C(9)-C(8)	Н(19)-C(10)-C(5)	Н(20)-C(10)-C(5)	Н(21)-C(11)-C(7)	Н(22)-C(11)-C(7)	110	111

110 110 113 120 120 113 60 109 109 109 112 117 111 109 110 109 119 119 Рис. 1 Геометрическое и электронное строение молекулы 3-метилбицикло[4.1.0]гептана ($E_0 = -117426$ кДж/моль, $E_{эл} = -618202$ кДж/моль)

Таблица 2 Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы 1-метилбицикло[6.1.0]октана

Длины связей R, А	Валентные углы Град
C(2)-C(1) C(3)-C(2) C(4)-C(3) C(5)-C(4) C(7)-C(5) C(1)-C(6) C(2)-C(8) C(2)-C(9) C(3)-C(9)	H(10)-C(1) H(19)-C(1) H(18)-C(3) H(20)-C(4) H(14)-C(4) H(21)-C(5) H(13)-C(5) H(23)-C(7) H(12)-C(7) H(22)-C(6) H(11)-C(6) H(17)-C(8) H(24)-C(8) H(16)-C(8) H(15)-C(9) H(25)-C(9)
1.50 1.52 1.50 1.52 1.51 1.52 1.49 1.51 1.50 1.12 1.12 1.11 1.12 1.12 1.12	1.12 1.12 1.12 1.12 1.12 1.12 1.12 1.12 1.10 1.10 C(1)-C(2)-C(3) C(2)-C(3)-C(4) C(3)-C(4)-C(5) C(4)-C(5)-C(7) C(5)-C(7)-C(6) C(7)-C(6)-C(1) C(8)-C(2)-C(9) C(4)-C(3)-C(9) C(9)-C(7)-C(10) C(1)-C(2)-C(9) C(2)-C(1)-H(10) C(2)-C(1)-H(19) C(2)-C(3)-H(18) C(3)-C(4)-H(20) C(3)-C(4)-H(14) C(4)-C(5)-H(21) C(4)-C(5)-H(13) C(5)-C(7)-H(23) C(5)-C(7)-H(12) C(7)-C(6)-H(22) C(7)-C(6)-H(11) C(2)-C(8)-H(11) C(2)-C(8)-H(16) C(2)-C(8)-H(17) C(2)-C(9)-H(15) C(2)-C(9)-H(25)
117 120 113 115 115 115 117 119 122 119 109 109 119 108 109 109 108 109 108 108 109 110 110 111 119 118	Рис. 2 Геометрическое и электронное строение молекулы 1-метилбицикло[6.1.0]октана ($E_0 = -117876$ кДж/моль, $E_{эл} = -612806$ кДж/моль)

Таблица 3 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

3-метил бицикло [4.1.0]гептан	-117426	-117876	+0,11	31
1-метил бицикло [6.1.0]октан	-618202	-612806	+0,11	31

Таким образом, нами впервые выполнен квантово-химический расчет мономеров катионной полимеризации с малыми циклами 3-метилбицикло[4,1,0]гептана и 1-метилбицикло[6,1,0]октана методом AM1. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение исследуемых соединений. Теоретически оценены их кислотные силы $pK_a = 31$. Установлено, что 3-метилбицикло[4.1.0]гептан и 1-метилбицикло[6.1.0]октан относятся к классу очень слабых Н-кислот ($pK_a > 14$). Кроме того, замечено, что независимо от местоположения метильной группы в цикле кислотная сила этих соединений не меняется независимо от количества атомов углерода в цикле.