

УДК 547.3:544.183.26

В. А. Бабкин, И. А. Короткова, Д. С. Андреев,
О. В. Стоянов, Г. Е. ЗаиковКВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ПРОТОНИРОВАНИЯ
ГЕПТЕНА-1 МЕТОДОМ MNDO*Ключевые слова:* квантово-химический расчет, газовая фаза, метод MNDO, гептен-1, механизм протонирования.*Впервые исследован механизм протонирования гептена-1 классическим квантово-химическим методом MNDO. Показано, что этот механизм представляет собой обычную реакцию присоединения протона к двойной связи мономера. Реакция экзотермична и имеет без барьерный характер. Рассчитаны значения выигрыша энергии в результате реакции при атаке α -углеродного атома и сродство протона к гептену-1. Реакции энергетически выгодно идти по классической схеме в соответствии с правилом Марковникова.**Keywords:* quantum chemical calculation, gas phase, method MNDO, heptene-1, mechanism of protonization.*For the first time it is researched of classical quantum chemical method MNDO of modeling mechanism protonization of heptene-1 – monomer of cationic polymerization. Showing, that he considerate some self usual mechanism connection proton to olefin corresponding Morkovnikov's rule. Reaction exothermic and carry without a barrier character. The values of the energy gain in result of reaction and of affinity proton to heptene -1 was theoretical estimation.*

Введение

Согласно современным представлениям о механизме инициирования катионной полимеризации гептена-1 истинным катализатором этой реакции являются аквакомплексы кислот Льюиса типа $AlCl_3 \times H_2O$, $AlCl_2C_2H_5 \times H_2O$, $BF_3 \times H_2O$ и др. (т.е. примеси воды в системе есть всегда) из которых за счет сложных согласованных взаимодействий формируется инициирующая частица $H^{+\delta}$ и, которая в свою очередь, в соответствии с правилом Марковникова атакует наиболее гидрогенизированный атом углерода C_α [1-3]. Изучение механизма протонирования гептена-1 является первым шагом в изучении механизма элементарного акта инициирования катионной полимеризации этого мономера. В связи с этим, цель настоящей работы – квантово-химическое исследование механизма протонирования гептена-1 классическим полуэмпирическим методом MNDO.

Методическая часть

Для изучения механизма протонирования был выбран классический квантовохимический метод MNDO с оптимизацией геометрии по всем параметрам градиентным методом встроенным в PC GAMESS[4], в связи с тем, что этот метод специально параметризован для наилучшего воспроизведения энергетических характеристик молекулярных систем, что является важным фактором при анализе механизмов катионных процессов. Расчеты выполнялись в приближении изолированной молекулы в газовой фазе. В системе $H^+ \dots C_7H_{14}$ (гептен-1) 22 атома, $M=2S+1=1$ (где S – суммарный спин всех электронов изучаемой системы равен нулю (все электроны спарены), M -мультиплетность), общий заряд молекулярной системы $\sum q_i = 1$

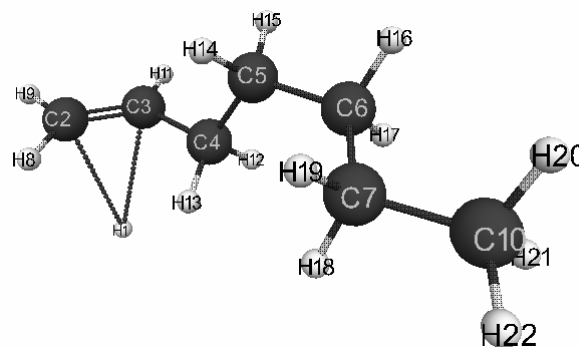


Рис. 1- Исходная модель атаки протона молекулы гептена -1 ($R_{H1C2} = R_{H1C3} = 3,1 \text{ \AA}$)

Для исследования механизма протонирования гептена-1 выполнялся расчет потенциальной энергии взаимодействия протона с гептеном-1 следующим образом. В качестве координат реакции были выбраны расстояния от протона H_1 до C_2 (R_{H1C2}) и от H_1 до C_3 (R_{H1C3}). Исходные значения R_{H1C2} и R_{H1C3} принимались равными 0,31 нм. Далее, меняя значения R_{H1C2} с шагом 0,02 нм выполнялся квантово-химический расчет молекулярной системы изменяя значения R_{H1C3} с таким же шагом 0,02 нм. По полученным данным значений энергий вдоль координат реакции строилась эквипотенциальная поверхность взаимодействий протона гептеном-1. Исходная модель атаки протона молекулы гептена-1 показана на рис. 1. Сродство протона к гептену-1 при этом рассчитывалось по формуле:

$$E_{cp} = E_0(H^+ \dots C_7H_{14}) - (E_0(H^+) + E_0(C_7H_{14})) \quad (1)$$

Для визуального представления моделей молекул использовалась известная программа MacMolPlt[5].

Результаты расчетов

Значения энергий молекулярной системы $H^+ \dots C_7H_{14}$ вдоль координат реакций R_{H1C2} и R_{H1C3} показаны в таблице 1. Конечная структура сформированного карбкатиона после атаки протона H_1 α -углеродного атома гептена-1 (C_2) и разрыва двойной связи гептена-1 представлена на рис. 2. Конечная структура сформированного карбкатиона после атаки протона H_1 β -углеродного атома гептена-1 (C_3) и разрыва двойной связи $C_2 = C_3$ показана на рис. 3. Заряды на атомах конечных моделей сформированных карбкатионных представлены в табл. 2. Изменение общей энергии при протонизации гептена-1 показано в табл. 1, из которого видно, что на всем пути движения протона (инициирующая частица) $H^{+\delta}$ вдоль координат реакции R_{H1C2} и R_{H1C3} отрицательные значения общей энергии системы $H^+ \dots C_7H_{14}$ (E_0) неуклонно возрастает вплоть до полного формирования карбкатиона и носит безбарьерный характер как при атаке на α - так и на β -углеродные атомы гептена-1. Однако, конечная структура атаки протона α -углеродного атома на 56 кДж/моль энергетически выгоднее, чем конечная структура атаки протона β -углеродного атома, что находится в полном соответствии с классическим правилом Марковникова. Выигрыш энергии в результате реакции при атаке α -углеродного атома равен 569 кДж/моль, а при атаке β -углеродного атома равен 513 кДж/моль. Значение сродства протона к гептену-1 вычисленное по формуле (1) $E_{cp} = 635$ кДж/моль.

Более того, по $pK_a = 42,11-147,18 q_{max}^{H^+}$ [6]

($q_{max}^{H^+} = +0,12$ - максимальный заряд на атоме водородного, pK_a - универсальный показатель кислотности), которая с успехом используется, например, в работах [7-19], находим значение кислотной силы сформированных карбкатионов, равное $pK_a = 24,4$

Кроме того, анализ результатов квантово-химических расчетов и изменение длин связей и валентных углов вдоль координаты реакции свидетельствует о том, что механизм протонирования катионной полимеризации гептена-1 идет по классической схеме присоединения протона к двойной связи мономера.

Таким образом, нами впервые изучен механизм протонирования гептена-1 квантово-химическим методом MNDO. Показано, что этот механизм представляет собой обычную реакцию присоединения протона к двойной связи олефина. Реакция экзотермична и носит безбарьерный характер. Реакции энергетически выгодно идти по классической схеме в соответствии с правилом Марковникова.

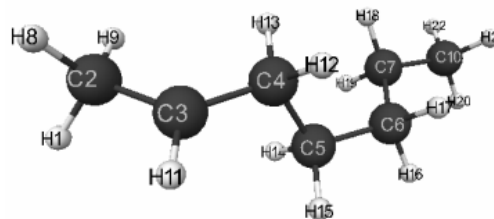


Рис. 2 - Конечная структура сформированного карбкатиона после атаки протона H_1 α -углеродного атома гептена-1 (C_2) ($R_{H1C2} = 1,10$; $R_{C2C3} = 1,49$ А)

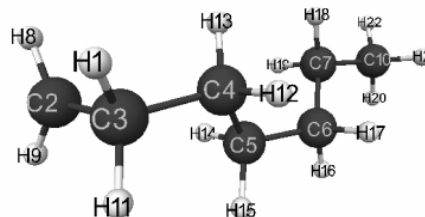


Рис. 3- Конечная структура сформированного карбкатиона после атаки протона H_1 β -углеродного атома гептена-1 (C_3) ($R_{H1C3} = 1,10$; $R_{C2C3} = 1,49$ А)

Таблица 1- Значения энергий молекулярной системы $H^+ \dots C_7H_{14}$ - E_0 (в кДж/моль) вдоль координат реакции R_{H1C2} и R_{H1C3} (в А)

R_{H1C3}	R_{H1C2}			
	3,1	2,9	2,7	2,5
3,1	-105630	-105639	-105652	-105670
2,9	-105637	-105645	-105658	-105676
2,7	-105646	-105654	-105666	-105684
2,5	-105660	-105669	-105680	-105696
2,3	-105680	-105690	-105701	-105716
2,1	-105705	-105720	-105733	-105746
1,9	-105976	-105760	-105778	-105792
1,7	-105884	-105804	-105838	-105856
1,5	-105714	-105831	-105899	-105933
1,3	-105502	-105826	-105930	-105995
1,1	-106054	-105778	-105884	-105985
R_{H1C3}	R_{H1C2}			
	2,3	2,1	1,9	1,7
3,1	-105696	-105730	-105767	-105792
2,9	-105704	-105742	-105792	-105849
2,7	-105711	-105750	-105806	-105877
2,5	-105721	-105759	-105815	-105890
2,3	-105738	-105772	-105824	-105897
2,1	-105765	-105794	-105838	-105905
1,9	-105807	-105829	-105864	-105917
1,7	-105869	-105883	-105905	-105942
1,5	-105949	-105957	-105966	-105982
1,3	-106025	-106033	-106032	-106027
1,1	-106047	-106064	-106058	-106038

Окончание табл. 1

R _{Н1С3}	R _{Н1С2}		
	1,5	1,3	1,1
3,1	-105794	-105795	-105769
2,9	-105894	-105906	-105860
2,7	-105952	-106001	-105968
2,5	-105979	-106056	-106062
2,3	-105989	-106077	-106112
2,1	-105991	-106080	-106120
1,9	-105991	-106070	-106107
1,7	-105995	-106055	-106078
1,5	-106009	-106038	-106035
1,3	-106024	-106016	-105972
1,1	-106006	-105957	-105864

Таблица 2 - Заряды на атомах конечных моделей сформированных карбкатионов после атаки протона α-углеродного или β-углеродного атома гептена-1

Атом	Заряды после атаки		Атом	Заряды после атаки	
	C _α	C _β		C _α	C _β
H(1)	+0,10	+0,11	H(12)	+0,10	+0,07
C(2)	-0,09	+0,52	H(13)	+0,09	+0,04
C(3)	+0,43	-0,16	H(14)	+0,03	-0,00
C(4)	-0,12	+0,03	H(15)	+0,02	+0,02
C(5)	+0,02	-0,03	H(16)	+0,04	+0,03
C(6)	-0,01	-0,01	H(17)	+0,02	+0,02
C(7)	-0,02	-0,02	H(18)	-0,00	-0,00
H(8)	+0,12	+0,11	H(19)	+0,01	+0,01
H(9)	+0,08	+0,11	H(20)	+0,01	+0,01
C(10)	+0,03	+0,03	H(21)	+0,01	+0,01
H(11)	+0,11	+0,10	H(22)	+0,01	+0,01

Литература

1. Дж Кеннеди. Катионная полимеризация олефинов. Изд-во «Мир»– М., 1978. – 431 с.
2. Ю. А. Сангалов, К. С. Минскер. Полимеры и сополимеры изобутилена. Фундаментальные проблемы и прикладные аспекты. Академия наук. Респ. Башкортостан. Отделение химии: изд-во «Гилем».– Уфа, 2001. 384с.
3. В.А. Бабкин, Г.Е. Заиков, К.С. Минскер. *Квантовохимический аспект катионной полимеризации олефинов*. Изд-во «Гилем», Уфа 1996. 182с.
4. M.W. Shmidt, K.K. Baldrosge, J.A. Elbert, M.S. Gordon, and anothers General Atomic and Molecular Electronic Structure Systems. *J. Comput. Chem.* №14. P. 1347-1363, 1993
5. B.M. Bode and M.S. Gordon. MacMolPlt: A Graphical User Interface for GAMESS. *J. Molec. Graphics.* №16. P. 133-138, 1998.
6. V. A. Babkin, R. G. Fedunov, O. A. Ponomarev, Ju. A. Sangalov, E. Ju. Sangalov, K. S. Minsker, S. K. Minsker, G. E. Zaikov. *Quantum –Chemical calculation of param-*

ters of acidic strength of reactive fuels by MNDO method. Oxidation Communications. - 1998. - V. 21, - № 4, pp. 454-460, 2012.

7. В.А. Бабкин, К.С. Медведева, С.П. Белоусов, Л.Ф. Стоянова, Г.Е. Заиков, Х.Э. Харлампиди, О.В. Стоянов. Квантово-химический расчет методом MNDO и оценка кислотной силы некоторых стиролов. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* Т. 15, №5, с. 7-12, 2012.
8. В.А. Бабкин, С.А. Белозеров, Г.Е. Заиков, О.В. Стоянов, С.Ю. Софьина. Квантово-химический расчёт некоторых молекул производных индена методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* Т. 15, №5, с. 15-17, 2012.
9. В.А. Бабкин, Д.С. Андреев, А.Н. Игнатьев, С.П. Белоусов, Г.Е. Заиков, Р.Я. Дебердеев, О.В. Стоянов. Геометрическое и электронное строение некоторых силоксандиолов. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* Т. 15, №6, с. 15-20, 2012.
10. В.А. Бабкин, С.А. Белозеров, Г.Е. Заиков, С.Ю. Софьина. Квантово-химический расчет некоторых соединений с малыми циклами методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* Т. 15, №6, с. 20-23, 2012.
11. В.А. Бабкин, Д.С. Андреев, Г.Е. Заиков, А.Ф. Яруллин. Квантово-химический расчёт некоторых молекул жидких кристаллов методом MNDO и AB INITIO. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* Т. 15, №8, с. 103-115, 2012.
12. В.А. Бабкин, Д.В. Сивоволов, А.Ф. Яруллин, Г.Е. Заиков. Квантово-химический расчет молекулы 1,1-дихлор-2,2,3-триметил-циклопропана методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* Т. 15, №10, с. 106-108, 2012.
13. В.А. Бабкин, Д.В. Сивоволов, С.Н. Русанова, Г.Е. Заиков. Квантово-химический расчет молекулы фенилциклопропана методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* Т. 15, №11, с. 22-24, 2012.
14. В.А. Бабкин, В.А. Белозеров, А.Ф. Яруллин, Г.Е. Заиков. Квантово-химический расчет молекулы 13,13-дибромбицикло [10,1,0] тридекана методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* Т. 15, №13, с. 105-106, 2012.
15. В.А. Бабкин, А.С. Серебрякова, Г.Е. Заиков, А.Ф. Яруллин. Квантово-химический расчет молекулы Д-лимонена методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* Т. 15, №13, с. 107-108, 2012.
16. В.А. Бабкин, Д.Е. Забазнов, Г.Е. Заиков, С.Ю. Софьина. Квантово-химический расчет молекулы изопропилциклобутана методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* Т. 15, №13, с. 119-120, 2012.
17. В.А. Бабкин, Ю.С. Артемова, Г.Е. Заиков, А.Ф. Яруллин. Квантово-химический расчет молекулы метиленциклододекана методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* Т. 15, №13, с. 121-122, 2012.
18. В.А. Бабкин, Ю.С. Артемова, Г.Е. Заиков, Э.Р. Мухамедзянова. Квантово-химический расчет молекулы метиленциклооктана методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* Т. 15, №13, с. 123-124, 2012.
19. В.А. Бабкин, В.В. Трифионов, С.Н. Русанова, Г.Е. Заиков. Квантово-химический расчет молекулы паллиоксистирола методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* Т. 15, №13, с. 167, 2012.

© В. А. Бабкин - д-р хим. наук, проф., Себряковский филиал Волгоградского госуд. архитектурно-строительного ун-та; И. А. Короткова – студ. того же вуза; Д. С. Андреев – студ. того же вуза; О. В. Стоянов – д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии пластических масс КНИТУ, ov_stoyanov@mail.ru; Г. Е. Заиков - д-р хим. наук, проф., Институт биохимической физики РАН.