

В. А. Бабкин, Д. С. Андреев, А. В. Игнатов,
О. В. Стоянов, Г. Е. Заиков

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ПРОТОНИРОВАНИЯ 4-МЕТИЛГЕКСЕНА-1 МЕТОДОМ MNDO

Ключевые слова: 4-метилгексен-1, механизм протонирования, квантово-химическое изучение, метод MNDO.

Впервые исследован механизм протонирования 4-метилгексена-1 классическим квантово-химическим методом MNDO. Показано, что этот механизм представляет собой обычную реакцию присоединения протона к двойной связи мономера. Реакция экзотермична и имеет безбарьерный характер. Выигрыш энергии в результате реакции при атаке на α -углеродный атом. Реакции энергетически выгодно идти по классической схеме в соответствии с правилом Марковникова

Keywords: 4-methylhexene-1, protonation mechanism, quantum chemical researched, method MNDO.

For the first time it is researched of classical quantum chemical method MNDO of modeling protonation mechanism of 4-methylhexene-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 4- methylhexene-1 was theoretical estimation.

Введение

Согласно современным представлениям о механизме инициирования катионной полимеризации 4-метилгексена-1 истинным катализатором этой реакции является аквакомплекс кислот Льюиса типа $AlCl_3 \times H_2O$, $AlCl_3 C_2 H_5 \times H_2O$, $BF_3 \times H_2O$ 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 гидрогенизированного атома углерода C_{α} [1-3]. Изучение механизма протонирования 4-метилгексена-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 4-метилгексена-1 классическим полумпирическим 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 $H^+ \dots C_7 H_{14}$ (4-метилгексен-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 = 1. Для исследования механизма протонирования 4-метилгексена-1 выполнялся расчет потенциальной энергии взаимодействия протона с 4-метилгексеном-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. Исходная модель атаки протона молекулы 4-метилгексена-1 показана на рис. 1. Средство протона к 4-метилгексену-1 при этом рассчитывалось по формуле: $E_{cp} = E_0 (H^+ \dots C_7 H_{14}) - (E_0 (H^+) + E_0 (C_7 H_{14}))$ (1)

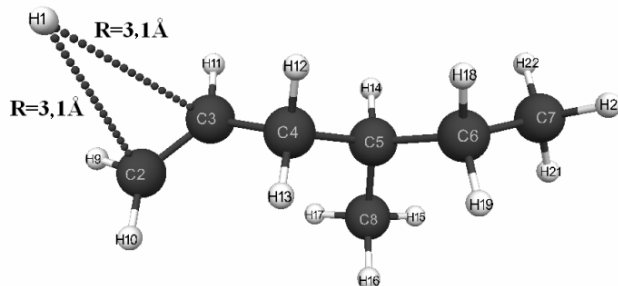


Рис. 1 - Исходная модель атаки протона молекулы 4-метилгексена-1

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

Результаты расчетов

Значения энергий молекулярной системы $H^+ \dots C_7 H_{14}$ вдоль координат реакций R_{H1C2} и R_{H1C3} показаны в таблице 1. Конечная структура сформированного карбокатиона после атаки протона H_1 α -углеродного атома 4-метилгексена-1 (C_2) и разрыва двойной связи 4-метилгексена-1 представлена на рис. 2. Конечная структура сформированного карбокатиона после атаки протона H_1 β -углеродного атома 4-метилгексена-1 (C_3) и разрыва двойной связи $C_2 = C_3$ показана на рис. 3. Заряды на атомах конечных моделей сформированных карбокатионов представлены в табл. 2. Изменение общей энергии при протонизации 4-метилгексена-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}

Таблица 1 - Значения энергий молекулярной системы $H^+ \dots C_4H_9$ - 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	-105610	-105619	-105632	-105651
2,9	-105616	-105625	-105638	-105657
2,7	-105625	-105634	-105646	-105664
2,5	-105638	-105647	-105659	-105676
2,3	-105657	-105668	-105679	-105695
2,1	-105863	-105697	-105710	-105725
1,9	-105798	-105736	-105755	-105770
1,7	-105681	-105781	-105813	-105833
1,5	-105509	-105809	-105874	-105909
1,3	-105328	-105807	-105905	-105971
1,1	-105685	-105761	-105862	-105963

R_{H1C3}	R_{H1C2}			
	2,3	2,1	1,9	1,7
3,1	-105677	-105711	-105749	-105774
2,9	-105684	-105723	-105773	-105831
2,7	-105691	-105731	-105787	-105858
2,5	-105701	-105740	-105796	-105872
2,3	-105717	-105752	-105805	-105879
2,1	-105744	-105773	-105819	-105885
1,9	-105785	-105808	-105843	-105898
1,7	-105847	-105862	-105885	-105922
1,5	-105926	-105935	-105945	-105961
1,3	-106001	-106011	-106010	-106006
1,1	-106022	-106041	-106036	-106016

R_{H1C3}	R_{H1C2}		
	1,5	1,3	1,1
3,1	-105777	-105779	-105753
2,9	-105876	-105889	-105843
2,7	-105934	-105984	-105952
2,5	-105961	-106038	-106045
2,3	-105971	-106059	-106095
2,1	-105973	-106062	-106102
1,9	-105972	-106052	-106090
1,7	-105976	-106036	-106060
1,5	-105988	-106019	-106016
1,3	-106003	-105996	-105952
1,1	-105984	-105936	-105844

отрицательные значения общей энергии системы $H^+ \dots C_7H_{14}(E_0)$ неуклонно возрастает вплоть до полного формирования карбкатиона (см. рис. 4) и носит безбарьерный характер как при атаке на α - так и на β -углеродные атомы 4-метилгексена-1. Однако,

конечная структура атаки протона α -углеродного атома на 61 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 492 кДж/моль, а при атаке β -углеродного атома равен 431 кДж/моль. Значение сродства протона к 4-метилгексену-1 вычисленное по формуле (1) $E_{cp} = 577$ кДж/моль.

Более того, по $pK_a = 42,11 - 147,18 q_{max}^{H+}$ [6] ($q_{max}^{H+} = +0,12$ - максимальный заряд на атоме водорода, 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 4-метилгексена-1 идет по классической схеме присоединения протона к двойной связи мономера.

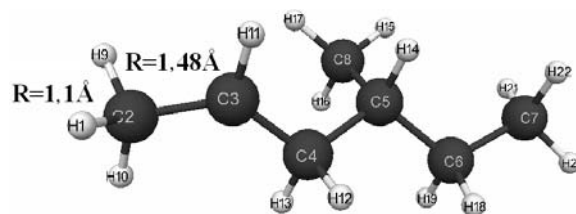


Рис. 2 - Конечная структура сформированного карбкатиона после атаки протона H_1 α -углеродного атома 4-метилгексена-1 (C_2)

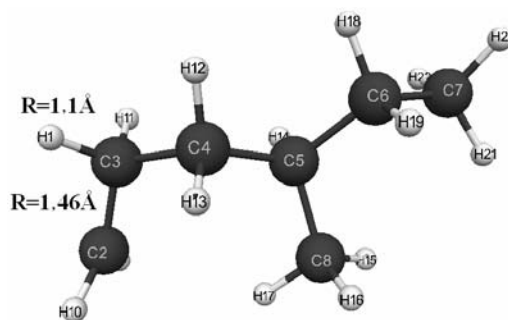


Рис. 3 - Конечная структура сформированного карбкатиона после атаки протона H_1 β -углеродного атома 4-метилгексена-1 (C_3)

Таким образом, нами впервые изучен механизм протонирования 4-метилгексена-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.

Таблица 2- Заряды на атомах конечных моделей сформированных карбкатионов после атаки протона α -углеродного или β -углеродного атома 4-метилгексена-1

Атом	Заряды после атаки		Атом	Заряды после атаки	
	C_α	C_β		C_α	C_β
H(1)	0,11	0,12	H(12)	0,12	0,06
C(2)	-0,08	0,52	H(13)	0,08	0,04
C(3)	0,43	-0,16	H(14)	0,03	0,03
C(4)	-0,11	0,04	H(15)	0,05	0,04
C(5)	-0,03	-0,08	H(16)	0,02	0,03
C(6)	-0,01	-0,01	H(17)	-0,02	-0,06
C(7)	0,02	0,02	H(18)	0,01	0,01
C(8)	0,02	0,04	H(19)	0,03	0,02
H(9)	0,12	0,11	H(20)	0,02	0,02
H(10)	0,08	0,11	H(21)	0,01	0,01
H(11)	0,11	0,09	H(22)	0,01	0,00

Литература

1. Дж Кеннеди. *Катионная полимеризация олефинов*. Изд-во «Мир»– М., 1978. – 431 с.
2. Ю. А. Сангалов, К. С. Минский. *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. Минский. *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 another's 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 parameters 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 АВ INITIO. *Вестн. Казан. технол. ун-та*. Т. 15, №8, с. 103-115, 2012.
12. В.А. Бабкин, Д.В. Сиволов, 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. Сиволов, 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 метилениклододекана 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 метилениклооктана методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та*. Т. 15, №13, с. 123-124, 2012.
19. В.А. Бабкин, В.В. Трифонов, С.Н. Русанова, Г.Е. Заиков. Квантово-химический расчет молекулы п-аллилоксистирола методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та*. Т. 15, №13, с. 167, 2012.

© **В. А. Бабкин** - д-р хим. наук, проф., зам. дир. по научной работе Себряковского филиала Волгоградского госуд. архитектурно-строительного ун-та; **Д. С. Андреев** – студ. того же ун-та; **А. В. Игнатов** - студ. того же ун-та, bartsimpson35@yandex.ru; **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, chembio@sky.chph.ras.ru.