

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

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ПРОТОНИРОВАНИЯ

4,4-ДИМЕТИЛПЕНТЕНА-1 МЕТОДОМ MNDO

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

Впервые исследован механизм протонирования 4,4-диметилпентена-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 равен 492 кДж/моль. Сродство протона к 4,4-диметилпентену-1 579 кДж/моль. Реакция энергетически выгодно идти по классической схеме в соответствии с правилом Марковникова.

Keywords: 4,4-dimethylpentene-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 4,4-dimethylpentene-1 – monomer of cationic polymerization. Showing, that he considerate some self usual mechanism connection proton to olefin corresponding Markovnikov's rule. Reaction exothermic and carry without a barrier character. Prize energy in result of reaction – 492 kDg/mol. Theoretical estimation of affinity proton to 4,4-dimethylpentene-1 -579 kDg/mol.

Введение

Согласно современным представлениям о механизме инициирования катионной полимеризации 4,4-диметилпентена-1 истинным катализатором этой реакции является 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 гидrogenизированного атома углерода C_α [1-3]. Изучение механизма протонирования 4,4-диметилпентена-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 4,4-диметилпентена-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 $H^+ \dots C_7H_{14}$ (4,4-диметилпентен-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 4,4-диметилпентена-1 выполнялся расчет

потенциальной энергии взаимодействия протона с 4,4-диметилпентеном-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 4,4-диметилпентена-1 показана на рис. 1. Сродство протона к 4,4-диметилпентену-1 при этом рассчитывалось по формуле: $E_{cp} = E_0(H^+ \dots C_7H_{14}) - (E_0(H^+) + E_0(C_7H_{14}))$ (1)

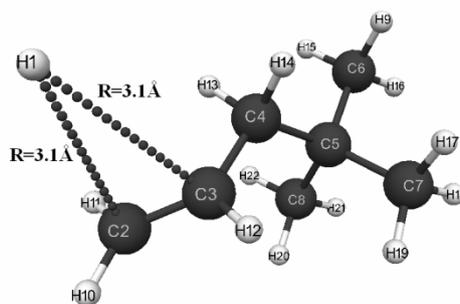


Рис. 1 - Исходная модель атаки протона молекулы 4,4-диметилпентена-1

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

Результаты расчетов

Значения энергий молекулярной системы $H^+ \dots C_7H_{15}$ вдоль координат реакций R_{H1C2} и R_{H1C3} показаны в таблице 1. Конечная структура сформированного карбокатиона после атаки протона H_1 α -углеродного атома 4,4-диметилпентена-1 (C_2) и разрыва двойной связи 4,4-диметилпентена-1 представлена на рис. 2. Конечная структура сформированного карбокатиона после атаки протона

H_1 β -углеродного атома 4,4-диметилпентена-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 протонировании 4,4-диметилпентена-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} отрицательное значения общей энергии системы $H^+ \dots C_7H_{14}(E_0)$ неуклонно возрастает вплоть до полного формирования карбокатиона и носит безбарьерный характер как при атаке на α - так и на β -углеродные атомы 4,4-диметилпентена-1. Однако, конечная структура атаки протона α - углеродного атома на 90 кДж/моль энергетически выгоднее, чем конечная структура атаки протона β - углеродного атом, 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 429 кДж/моль. Значение сродства протона к 4,4-диметилпентену-1 вычисленное по формуле (1) $E_{cp} = 579$ 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 карбокатионов, 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 4,4-диметилпентена-1 идет по классической схеме присоединения протона к двойной связи мономера.

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

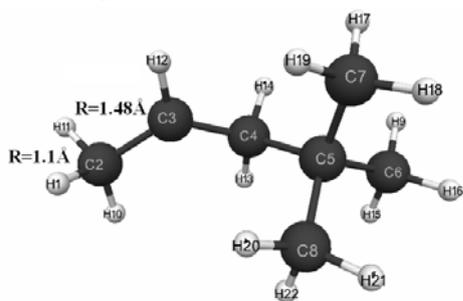


Рис.2 - Конечная структура сформированного карбокатиона после атаки протона H_1 α -углеродного атома 4,4-диметилпентена-1 (C_2)

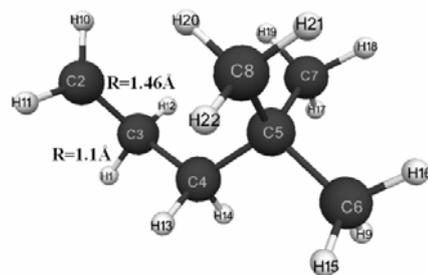


Рис. 3 - Конечная структура сформированного карбокатиона после атаки протона H_1 β -углеродного атома 4,4-диметилпентена-1 (C_3)

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

| R_{H1C3} | R_{H1C2} | | | |
|------------|------------|----------------|----------------|---------|
| | 3,1 | 2,9 | 2,7 | 2,5 |
| 3,1 | -105582 | -105591 | -105604 | -105622 |
| 2,9 | -105588 | -105597 | -105609 | -105628 |
| 2,7 | -105597 | -105606 | -105618 | -105636 |
| 2,5 | -105610 | -105619 | -105631 | -105648 |
| 2,3 | -105628 | -105639 | -105651 | -105666 |
| 2,1 | -105652 | -105669 | -105682 | -105696 |
| 1,9 | -105928 | -105707 | -105727 | -105741 |
| 1,7 | -105834 | -105750 | -105784 | -105804 |
| 1,5 | -105663 | -105776 | -105844 | -105879 |
| 1,3 | -105451 | -105775 | -105874 | -105941 |
| 1,1 | -105991 | -105731 | -105835 | -105928 |
| R_{H1C3} | R_{H1C2} | | | |
| | 2,3 | 2,1 | 1,9 | 1,7 |
| 3,1 | -105648 | -105682 | -105720 | -105746 |
| 2,9 | -105656 | -105694 | -105745 | -105803 |
| 2,7 | -105663 | -105703 | -105759 | -105830 |
| 2,5 | -105673 | -105712 | -105768 | -105844 |
| 2,3 | -105689 | -105724 | -105777 | -105851 |
| 2,1 | -105715 | -105745 | -105791 | -105857 |
| 1,9 | -105757 | -105780 | -105815 | -105869 |
| 1,7 | -105818 | -105833 | -105856 | -105893 |
| 1,5 | -105897 | -105906 | -105916 | -105932 |
| 1,3 | -105972 | -105981 | -105981 | -105977 |
| 1,1 | -105991 | -106011 | -106006 | -105986 |
| R_{H1C3} | R_{H1C2} | | | |
| | 1,5 | 1,3 | 1,1 | |
| 3,1 | -105749 | -105752 | -105726 | |
| 2,9 | -105848 | -105862 | -105816 | |
| 2,7 | -105906 | -105957 | -105925 | |
| 2,5 | -105933 | -106010 | -106018 | |
| 2,3 | -105943 | -106032 | -106067 | |
| 2,1 | -105944 | -106034 | -106074 | |
| 1,9 | -105944 | -106024 | -106062 | |
| 1,7 | -105948 | -106009 | -106032 | |
| 1,5 | -105960 | -105991 | -105987 | |
| 1,3 | -105974 | -105967 | -105924 | |
| 1,1 | -105955 | -105907 | -105816 | |

Таблица 2- Заряды на атомах конечных моделей сформированных карбокатионов после атаки протона α -углеродного или β -углеродного атома 4,4-диметилпентена-1

| Атом | Заряды после атаки | | Атом | Заряды после атаки | |
|-------|--------------------|-----------|-------|--------------------|-----------|
| | C_α | C_β | | C_α | C_β |
| H(1) | 0,10 | 0,12 | H(12) | 0,11 | 0,09 |
| C(2) | -0,08 | 0,52 | H(13) | 0,08 | 0,03 |
| C(3) | 0,43 | -0,16 | H(14) | 0,11 | 0,06 |
| C(4) | -0,11 | 0,05 | H(15) | 0,02 | 0,01 |
| C(5) | -0,07 | -0,13 | H(16) | 0,03 | 0,03 |
| C(6) | 0,04 | 0,05 | H(17) | 0,02 | 0,02 |
| C(7) | 0,02 | 0,04 | H(18) | 0,05 | 0,03 |
| C(8) | 0,02 | 0,04 | H(19) | -0,01 | -0,02 |
| H(9) | 0,02 | 0,01 | H(20) | -0,01 | -0,05 |
| H(10) | 0,08 | 0,11 | H(21) | 0,05 | 0,04 |
| H(11) | 0,11 | 0,11 | H(22) | 0,02 | 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. Schmidt, K.K. Baldrosge, J.A. Elbert, M.S. Gordon, and others General Atomic and Molecular Electronic Structure Systems. *J. Comput. Chem.* №14. P. 1347-1363, 1993
5. V.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. Харлампыди, 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 изопропилициклобутана 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 метиленициклододекана 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 метиленициклооктана 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 п-аллилуксистирила 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.