

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

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ПРОТОНИРОВАНИЯ БУТЕНА-1 МЕТОДОМ MNDO

Ключевые слова: механизм протонирования, метод MNDO, бутен-1, правило Марковникова.

Впервые исследован механизм протонирования бутена-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. Выигрыш энергии в результате реакции при атаке на α -углеродный атом равен 551 кДж/моль. Сродство протона к бутену-1 597 кДж/моль. Реакции энергетически выгодно идти по классической схеме в соответствии с правилом Марковникова.

Keywords: mechanism protonization, method MNDO, butene-1, Markovnikov's rule.

For the first time it is researched of classical quantum chemical method MNDO of modeling mechanism protonization of butene-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 – 551 kDg/mol. Theoretical estimation of affinity proton to butene-1 – 597 kDg/mol.

Согласно современным представлениям о механизме инициирования катионной полимеризации бутена-1 истинным катализатором этой реакции является аквакомплексы кислот Льюиса типа $\text{AlCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и др. (т.е. примеси воды в системе есть всегда) из которых за счет сложных согласованных взаимодействий формируется инициирующая частица $\text{H}^{\delta+}$ и, которая в свою очередь, в соответствии с правилом Марковникова атакует наиболее гидрогенизированный атом углерода C_α [1-3]. Изучение механизма протонирования бутена-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 бутена-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 GAMMESS [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 $\text{H}^+ \dots \text{C}_4\text{H}_8$ (гептен-1) 13 атомов, $M=2S+1=1$ (где S – суммарный спин всех электронов изучаемой системы равен нулю (все электроны спарены), M -мультиплетность), общий заряд молекулярной системы $\sum q_c = 1$.

Для исследования механизма протонирования бутена-1 выполнялся расчет потенциальной энергии взаимодействия протона с бутеном-1 следующим образом. В качестве координат реакции были выбраны расстояния от протона H_2 до C_1 ($R_{\text{H}_2\text{C}_1}$) и от H_2 до C_3 ($R_{\text{H}_2\text{C}_3}$). Исходные значения $R_{\text{H}_2\text{C}_1}$ и $R_{\text{H}_2\text{C}_3}$ принимались равными 0,31 нм. Далее, меняя значения $R_{\text{H}_2\text{C}_1}$ с шагом 0,02 нм выполнялся квантово-

химический расчет молекулярной системы изменяя значения $R_{\text{H}_2\text{C}_3}$ с таким же шагом 0,02 нм. По полученным данным значений энергий вдоль координат реакции строилась эквипотенциальная поверхность взаимодействий протона бутеном-1 (см. рис. 4.). Исходная модель атаки протона молекулы бутена-1 показана на рис. 1. Сродство протона к бутену-1 при этом рассчитывалось по формуле:

$$E_{\text{cp}} = E_0(\text{H}^+ \dots \text{C}_4\text{H}_8) - (E_0(\text{H}^+) + E_0(\text{C}_4\text{H}_8)) \quad (1)$$

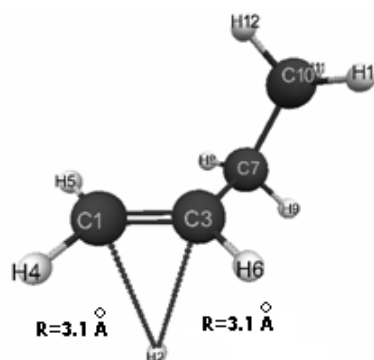


Рис. 1 - Исходная модель атаки протона молекулы бутена-1

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

Результаты расчетов

Значения энергий молекулярной системы $\text{H}^+ \dots \text{C}_4\text{H}_8$ вдоль координат реакций $R_{\text{H}_2\text{C}_1}$ и $R_{\text{H}_2\text{C}_3}$ показаны в таблице 1. Конечная структура сформированного карбокатиона после атаки протона H_2 α -углеродного атома бутена-1 (C_1) и разрыва двойной связи бутена-1 представлена на рис. 2. Конечная структура сформированного карбокатиона после атаки протона H_2 β -углеродного атома бутена-1 (C_3) и разрыва двойной связи $\text{C}_1 = \text{C}_3$ показана на рис. 3. Заряды на атомах конечных моделей сформированных карбокатионов представлены в табл. 2. Изменение общей энергии при протонизации бутена-1 показано в табл. 1, из которой видно, что на всем пути

движения протона (инициирующая частица) $H^{+\delta}$ вдоль координат реакции $R_{H_2C_1}$ и $R_{H_2C_3}$ отрицательное значения общей энергии системы $H^+ \dots C_4H_8$ (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 бутена-1. Однако, конечная структура атаки протона α - углеродного атома на 51 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 на α - углеродный атом равен 551 кДж/моль, а при атаке на β - углеродный атом равен 500 кДж/моль. Значение сродства протона к бутену-1 вычисленное по формуле (1) $E_{cp} = 597$ кДж/моль.

Более того, по $pK_a=42,11-147,18q_{max}^{H^+}$ [6] ($q_{max}^{H^+} = +0,11$ - максимальный заряд на атоме водорода, pK_a - универсальный показатель кислотности), которая с успехом используется, например, в работах [7-24], находим значение кислотной силы сформированных карбкатионов, равное $pK_a = 26$.

Кроме того, анализ результатов квантово-химических расчетов и изменение длин связей и валентных углов вдоль координаты реакции в обоих случаях при атаке протона на α - так и на β - углеродные атомы бутена-1 свидетельствует о том, что механизм протонирования катионной полимеризации бутена-1 идет по классической схеме присоединения протона к двойной связи мономера.

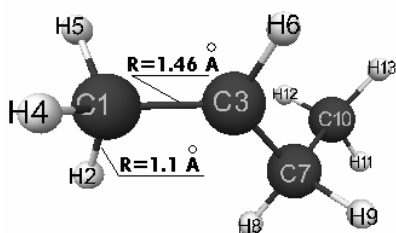


Рис. 2 - Конечная структура сформированного карбкатиона после атаки протона H_2 α - углеродного атома бутена-1 (C_1)

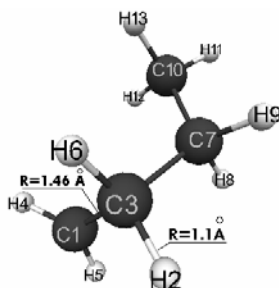


Рис. 3 - Конечная структура сформированного карбкатиона после атаки протона H_2 β - углеродного атома бутена-1 (C_3)

Таким образом, нами впервые изучен механизм протонирования бутена-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 энерге-

тически выгодно идти по классической схеме в соответствии с правилом Марковникова.

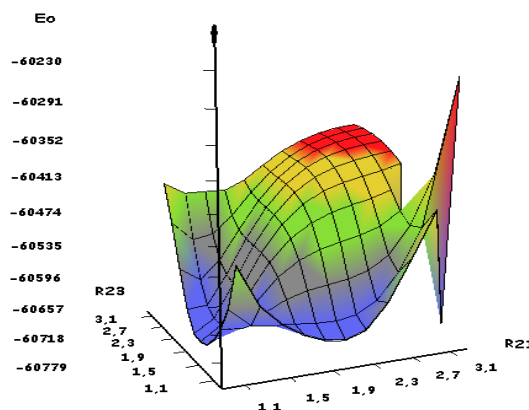


Рис. 4 - Потенциальная поверхность энергий взаимодействий протона с бутеном-1

Таблица 1 - Значения энергий молекулярной системы $H^+ \dots C_4H_8 - E_0$ (в кДж/моль) вдоль координат реакции $R_{H_2C_1}$ и $R_{H_2C_3}$ (в Å)

$R_{H_2C_1}$	$R_{H_2C_3}$			
	3,1	2,9	2,7	2,5
3,1	-60356	-60364	-60377	-60396
2,9	-60362	-60371	-60383	-60402
2,7	-60372	-60380	-60392	-60409
2,5	-60386	-60394	-60405	-60421
2,3	-60405	-60415	-60426	-60441
2,1	-60430	-60446	-60458	-60471
1,9	-60697	-60486	-60504	-60517
1,7	-60606	-60529	-60563	-60581
1,5	-60436	-60556	-60624	-60657
1,3	-60226	-60551	-60655	-60720
1,1	-60781	-60502	-60609	-60710
$R_{H_2C_1}$	$R_{H_2C_3}$			
	2,3	2,1	1,9	1,7
3,1	-60421	-60455	-60492	-60516
2,9	-60429	-60467	-60516	-60573
2,7	-60436	-60475	-60530	-60601
2,5	-60446	-60484	-60539	-60614
2,3	-60463	-60497	-60549	-60621
2,1	-60489	-60518	-60563	-60629
1,9	-60532	-60554	-60588	-60641
1,7	-60594	-60608	-60630	-60666
1,5	-60673	-60682	-60691	-60707
1,3	-60749	-60758	-60757	-60752
1,1	-60771	-60789	-60782	-60762
$R_{H_2C_1}$	$R_{H_2C_3}$			
	1,5	1,3	1,1	
3,1	-60517	-60519	-60493	
2,9	-60618	-60629	-60583	
2,7	-60676	-60724	-60691	
2,5	-60703	-60779	-60785	
2,3	-60713	-60800	-60835	
2,1	-60715	-60803	-60840	
1,9	-60715	-60794	-60831	
1,7	-60720	-60779	-60802	
1,5	-60733	-60762	-60758	
1,3	-60748	-60740	-60696	
1,1	-60730	-60682	-60588	

Таблица 2 - Заряды на атомах конечных моделей сформированных карбкатионов

Атом	Заряды на атомах сформированного карбкатиона	
	после атаки протона $H_1 \alpha$ –углеродного атома бутен-1 (C_2)	после атаки протона $H_1 \beta$ –углеродного атома бутен-1 (C_3)
C(1)	+0,52	-0,09
H(2)	+0,11	+0,07
C(3)	-0,16	+0,43
C(4)	+0,11	+0,12
C(5)	+0,11	+0,12
H(6)	+0,10	+0,11
C(7)	+0,02	-0,13
H(8)	+0,04	+0,09
H(9)	+0,07	+0,11
H(10)	-0,00	+0,04
H(11)	+0,06	+0,06
H(12)	-0,00	+0,03
H(13)	+0,03	+0,03

Литература

- Кеннеди, Дж. Катионная полимеризация олефинов / Дж. Кеннеди. – М., 1978. – 431 с.
- Сангалов, Ю. А. Полимеры и сополимеры 4-метилпентена-1 / Ю. А. Сангалов, К. С. Минскер. – Уфа, 2001. – 381.
- Бабкин В.А., Заиков Г.Е., Минскер К.С. Квантовохимический аспект катионной полимеризации олефинов, 1996, г. Уфа, 182с.
- Shmidt, M.W. J. Comput. Chem. / M. W. Shmidt, M. S. Gordon [and another]. – 1993. – 14. – P. 1347-1363.
- Bode, B. M. J. Mol. Graphics Mod / B. M. Bode, M. S. Gordon. – 1998. – 6. – P.133-138.
- Babkin V.A.. and others/ Oxidation communication, 21, №4, 1998, pp 454-460.
- Бабкин В.А., Медведева К.С., Белоусов С.П., Стоянова Л.Ф., Заиков Г.Е., Харлампиди Х.Э., Стоянов О.В. Квантово-химический расчет методом MNDO и оценка кислотной силы некоторых стиролов //Вестник Казанского технологического университета. Т. 15, №5, с. 7-12
- Бабкин В.А., Белозеров, С.А., Заиков Г.Е., Стоянов О.В., Софьяна С.Ю. Квантово-химический расчёт некоторых молекул производных индена методом MNDO //Вестник Казанского технологического университета. Т. 15, №5, с. 15-17
- Бабкин В.А., Андреев Д.С., Игнатьев А.Н., Белоусов С.П., Заиков Г.Е., Дебердеев Р.Я., Стоянов О.В. Геометрическое и электронное строение некоторых силоксандиолов //Вестник Казанского технологического университета. Т. 15, №6 с. 15-20
- Бабкин В.А., Белозеров С.А., Заиков Г.Е., Софьяна С.Ю. Квантово-химический расчет некоторых соединений с малыми циклами методом MNDO //Вестник Казанского технологического университета. Т. 15, №6, с. 20-23
- Бабкин В.А., Андреев Д.С., Заиков Г.Е., Яруллин А.Ф. Квантово-химический расчёт некоторых молекул жидких кристаллов методом MNDO и AB INITIO //Вестник Казанского технологического университета. Т. 15, №8, с. 103-115
- Бабкин В.А., Сиволозов Д.В., Яруллин А.Ф., Заиков Г.Е. Квантово-химический расчет молекулы 1,1-дихлор-2,2,3-триметил-циклопропана методом MNDO //Вестник Казанского технологического университета. Т. 15, №10, с. 106-108
- Бабкин В.А., Сиволозов Д.В., Русанова С.Н., Заиков Г.Е. Квантово-химический расчет молекулы фенилциклопропана методом MNDO. г. Казань. «Вестник» Казанского технологического университета. Т. 15, №11, с. 22-24
- Бабкин В.А., Белозеров В.А., Яруллин А.Ф., Заиков Г.Е. Квантово-химический расчет молекулы 13,13-дибромбицикло [10,1,0] тридекана методом MNDO //Вестник Казанского технологического университета. Т. 15, №13, с. 105-106
- Бабкин В.А., Серебрякова А.С., Заиков Г.Е., Яруллин А.Ф. Квантово-химический расчет молекулы Д-лимонена методом MNDO. г. Казань. «Вестник» Казанского технологического университета. Т. 15, №13, с. 107-108
- Бабкин В.А., Забазнов Д.Е., Заиков Г.Е., Софьяна С.Ю. Квантово-химический расчет молекулы изопропилциклобутана методом MNDO //Вестник Казанского технологического университета. Т. 15, №13, с. 119-120
- Бабкин В.А., Артемова Ю.С., Заиков Г.Е., Яруллин А.Ф. Квантово-химический расчет молекулы метиленициклододекана методом MNDO //Вестник Казанского технологического университета. Т. 15, №13, с. 121-122
- Бабкин В.А., Трифонов В.В., Русанова С.Н., Заиков Г.Е. Квантово-химический расчет молекулы паллиоксистирила методом MNDO //Вестник Казанского технологического университета. Т. 15, №13, с. 166-167
- Бабкин В.А., Андреев Д.С., Титова Е.С., Потапов С.С., Сангалов Ю.А.. Квантово-химический расчет изоолефинов и диенов.г.Волгоград,Изд-во ВолГУ,2011г.,71с.
- Babkin V.A., Andreev D.S., Titova E.S., Dmitriev V.U., Fomichev V.T., Zaikov G.E.. Theoretical Estimation of Acidic Force of Linear Olefins of Cationic Polymerization. Nova Publisher.New York 2011.,65p.
- Бабкин В.А., Дмитриев В.Ю., Савин Г.А., Заиков Г.Е., Рахимов А.И.. Квантово-химические аспекты механизма ацилирования бициклофосфитов хлорангидридами карбоновых кислот. г.Волгоград, Изд-во ВолГУ, 2011г.,91с.
- Бабкин В.А., Андреев Д.С., Фомичев В.Т., Дмитриев В.Ю.. Квантово-химический расчет линейных и разветвленных мономеров катионной полимеризации. г.Волгоград, изд-во ВолГУ,2011г.,65с.
- Бабкин В.А., Андреев Д.С., Титова Е.С., Сангалов Ю.А., Денисов А.А. Квантово-химический расчет алициклических олефинов и их производных. г. Волгоград, изд-во ВолГУ, 2012г.,100с.
- Babkin V.A., Zaikov G.E. Nobel laureats and nanotechnology of the applaed quantum chemistry. USA.New-York. Nova Science Publisher. 2010.pp.351.

© В. А. Бабкин - д-р хим. наук, проф. нач. научн. отдела Себряковского филиала Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета, Babkin_v.a@mail.ru; 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; Г. Е. Заиков – д.х.н., проф. каф. ТПМ КНИТУ, chembio@sky.chph.ras.ru.