

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

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ПРОТОНИРОВАНИЯ ИЗООЛЕФИНА 2-МЕТИЛБУТЕНА-2 МЕТОДОМ DFT

Ключевые слова: механизм протонирования, метод DFT, 2-метилбутен-2, правило Марковникова.

Впервые исследован механизм протонирования изоолефина 2-метилбутена-2 классическим квантово-химическим методом DFT. 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 459 кДж/моль. Реакции энергетически выгодно идти по классической схеме в соответствии с правилом Марковникова.

Keywords: mechanism protonization, method DFT, 2-methylbutene-2, Markovnikov's rule.

For the first time it is researched of classical quantum chemical method DFT of modeling mechanism protonization of 2-methylbutene-2 – 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 – 459 kDg/mol.

Известно, что 2-метилбутена-2 является классическим β -олефином и олигомеризуется в присутствии $TiCl_4$ в растворе дихлорэтан, при $-178^\circ C$ [1] при этом необходимы очень высокие концентрации катализатора и получаются только растворимые в метаноле продукты (смесь димеров плюс олигомеры с СП – степень полимеризации до 5) [1-2]. Другая информация по исследованию механизма получения полимера из 2-метилбутена-2 практически отсутствует. Исследование механизма протонирования 2-метилбутена-2 является первым шагом в изучении механизма элементарного акта инициирования катионной олигомеризации этого мономера. В связи с этим, цель настоящей работы – исследование механизма протонирования 2-метилбутена-2 квантово-химическим методом DFT-PBE0/3-21g и энергетике этой реакции.

Методическая часть

Для изучения механизма протонирования был выбран классический квантовохимический метод DFT-PBE0/3-21g с оптимизацией геометрии по всем параметрам градиентным методом, встроенным в PC GAMESS [3]. Расчеты выполнялись в приближении изолированной молекулы в газовой фазе. В системе $H^+ \dots C_5H_{10}$ (2-метилбутен-2) 16 атома, $M=2S+1=1$ (где S – суммарный спин всех электронов изучаемой системы равен нулю (все электроны спарены), M-мультиплетность), общий заряд молекулярной системы $\sum q_c=1$.

Для исследования механизма протонирования 2-метилбутена-2 выполнялся расчет потенциальной энергии взаимодействия протона с 2-метилбутеном-2 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 0,01 нм выполнялся квантово-химический расчет молекулярной системы изменяя значения R_{H1C3} с таким же шагом 0,01 нм. По полученным данным значений энергий вдоль координат реакции

строилась эквипотенциальная поверхность взаимодействий протона 2-метилбутеном-2 (см. рис. 4.). Исходная модель атаки протона молекулы 2-метилбутена-2 показана на рис. 1.

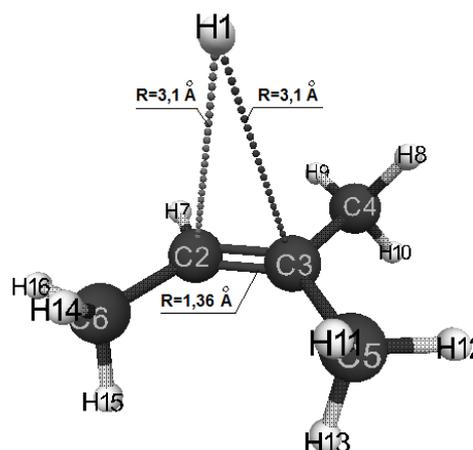


Рис. 1 - Исходная модель атаки протона молекулы 2-метилбутена-2

Для визуального представления моделей молекул использовалась известная программа MacMolPlt [4].

Результаты расчетов

Значения энергий молекулярной системы $H^+ \dots C_5H_{10}$ вдоль координат реакций R_{H1C2} и R_{H1C3} показаны в таблице 1. Конечная структура сформированного карбкатиона после атаки протона H_1 α -углеродного атома 2-метилбутена-2 (C_2) и разрыва двойной связи 2-метилбутена-2 представлена на рис. 2. Конечная структура сформированного карбкатиона после атаки протона H_1 β -углеродного атома 2-метилбутена-2 (C_3) и разрыва двойной связи $C_2 = C_3$ показана на рис. 3. Заряды на атомах конечных моделей сформированных карбкатионов представлены в табл. 2. Изменение общей энергии при протонизации 2-метилбутена-2 показано в табл. 1,

из которой видно, что на всем пути движения протона (иницирующая частица) $H^{+\delta}$ вдоль координат реакции R_{H1C2} и R_{H1C3} отрицательное значения общей энергии системы $H^+ \dots C_5H_{10}$ (E_0) неуклонно возрастает вплоть до полного формирования карбокатиона (см. рис. 4) и носит безбарьерный характер как при атаке на α - так и на β - углеродные атомы 2-метилбутена-2. Однако, конечная структура атаки протона α - углеродного атома на 44 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 459 кДж/моль, а при атаке на β -углеродный атом равен 415 кДж/моль.

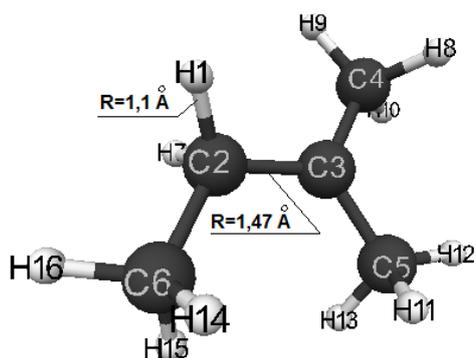


Рис. 2 - Конечная структура сформированного карбокатиона после атаки протона H_1 α -углеродного атома 2-метилбутена-2 (C_2)

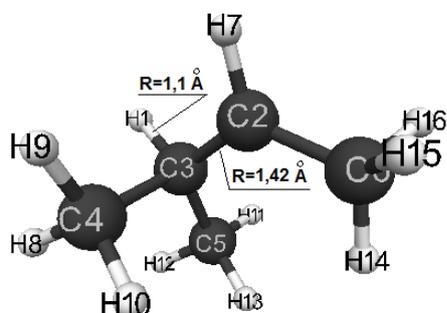


Рис. 3 - Конечная структура сформированного карбокатиона после атаки протона H_1 β -углеродного атома 2-метилбутена-2 (C_3)

Более того, Используя методику теоретической оценки кислотной силы Н-кислот [5-6], которую неоднократно применялись, например, в работах через расчет $q_{max}^{H^+}$ -максимального заряда на атоме водорода методами АВ INITIO [7-11] и MNDO [12-14], но через расчет $q_{max}^{H^+}$ по формуле полученной авторами $pKa=51,52-103,867q_{max}^{H^+}$ для метода DFT, определяем $pKa=15$ ($q_{max}^{H^+} = +0.35$ -максимальный заряд на атоме водорода сформированного карбокатиона после атаки протона H_1 α -углеродного атома, pKa - универсальный показатель кислотности), находим значение кислотной силы сформированных карбокатионов, равное $pKa = 15$.

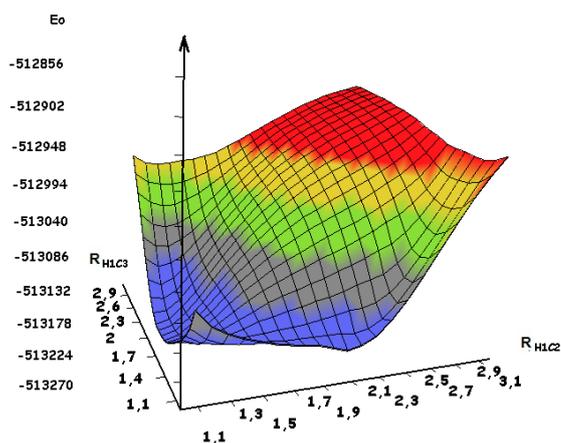


Рис. 4 - Потенциальная поверхность энергий взаимодействий протона с 2-метилбутеном-2

Таблица 1 - Значения энергий молекулярной системы $H^+ \dots C_5H_{10}$ - E_0 (в кДж/моль) вдоль координат реакции R_{H1C2} и R_{H1C3} (в А)(представлена только часть данных)

R_{H1C3}	R_{H1C2}			
	3,1	2,9	2,7	2,5
3,1	-512857	-512872	-512891	-512914
2,9	-512865	-512883	-512904	-512928
2,7	-512875	-512894	-512917	-512943
2,5	-512886	-512909	-512933	-512959
2,3	-512899	-512925	-512951	-512977
2,1	-512914	-512949	-512977	-513004
1,9	-512933	-512975	-513009	-513038
1,7	-512951	-513012	-513051	-513082
1,5	-512959	-513043	-513104	-513135
1,3	-512967	-513051	-513135	-513198
1,1	-512954	-513020	-513106	-513193
R_{H1C3}	R_{H1C2}			
	2,3	2,1	1,9	1,7
3,1	-512941	-512970	-512998	-513020
2,9	-512956	-512993	-513035	-513075
2,7	-512972	-513012	-513059	-513111
2,5	-512991	-513027	-513075	-513132
2,3	-513009	-513046	-513090	-513148
2,1	-513033	-513067	-513109	-513161
1,9	-513064	-513093	-513130	-513174
1,7	-513106	-513132	-513159	-513193
1,5	-513159	-513180	-513198	-513216
1,3	-513222	-513230	-513240	-513245
1,1	-513253	-513272	-513256	-513248
R_{H1C3}	R_{H1C2}			
	1,5	1,3	1,1	
3,1	-513030	-513038	-513020	
2,9	-513106	-513119	-513090	
2,7	-513164	-513195	-513172	
2,5	-513195	-513248	-513248	
2,3	-513214	-513277	-513300	
2,1	-513222	-513285	-513316	
1,9	-513227	-513285	-513314	
1,7	-513232	-513277	-513295	
1,5	-513243	-513266	-513269	
1,3	-513250	-513256	-513235	
1,1	-513235	-513216	-513172	

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 2-метилбутена-2 свидетельствует о том, что механизм протонирования катионной олигомеризации 2-метилбутена-2 идет по классической схеме присоединения протона к двойной связи мономера.

Таким образом, нами впервые изучен механизм протонирования 2-метилбутена-2 квантово-химическим методом DFT-PBE0/3-21g. 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

Атом	Заряды на атомах сформированного карбкатиона	
	после атаки протона $H_1 \alpha$ -углеродного атома 2-метилбутен-2 (C_2)	после атаки протона $H_1 \beta$ -углеродного атома 2-метилбутен-2 (C_3)
H(1)	+0,34	+0,34
C(2)	-0,56	+0,01
C(3)	+0,19	-0,42
C(4)	-0,71	-0,66
C(5)	-0,72	-0,62
C(6)	-0,65	-0,73
H(7)	+0,35	+0,35
H(8)	+0,34	+0,34
H(9)	+0,30	+0,30
H(10)	+0,33	+0,30
H(11)	+0,34	+0,29
H(12)	+0,30	+0,28
H(13)	+0,34	+0,25
H(14)	+0,26	+0,30
H(15)	+0,26	+0,33
H(16)	+0,29	+0,34

Литература

1. Imanishi Y., Imamura H., Higashimura T., Kobunshi Kagaku, 27, 251 (1970)
2. Кеннеди, Дж. Катионная полимеризация олефинов / Дж. Кеннеди. – М., 1978. – 431 с.
3. Shmidt, M.W. J. Comput. Chem. / M. W. Shmidt, M. S. Gordon [and another]. – 1993. – 14. – P. 1347-1363.

4. Bode, B. M. J. Mol. Graphics Mod / B. M. Bode, M. S. Gordon. – 1998. –6. – P.133-138.
5. V.A. Babkin, R.G. Fedunov, K.S. Minsker and others. Oxidation communication, 2002, №1, 25, 21-47.
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.
7. Бабкин В. А., Захаров Д. С., Русанова С. Н., Заиков Г. Е. Квантово-химический расчет молекулы α -циклопропил 2, 4-диметилстирол методом MNDO. г. Казань. Вестник Казанского технологического университета. 2012г., №11, с. 98-99.
8. Бабкин В.А., Трифионов В.В., Лебедев Н.Г., Дмитриев В.Ю., Андреев Д.С., Стоянов О.В., Заиков Г.Е. Квантово-химический расчет нафталина и антрацена методом MNDO в приближении линейной молекулярной модели графена. г. Казань. Вестник Казанского технологического университета. 2013г., Т16, №7, с.7-9.
9. Бабкин В.А., Трифионов В.В., Лебедев Н.Г., Дмитриев В.Ю., Андреев Д.С., Стоянов О.В., Заиков Г.Е. Квантово-химический расчет тетрацена и пентацена методом MNDO в приближении линейной молекулярной модели графена. г. Казань. Вестник Казанского технологического университета. 2013г., Т16, №7, с.16-18.
10. Бабкин В. А., Сиволов Д. В., Яруллин А. Ф., Заиков Г. Е. Квантово-химический расчет молекулы 1, 1-дихлор-2, 2, 3-триметилциклопропана методом MNDO. г. Казань. Вестник Казанского технологического университета. 2012г., №10, с. 106-107.
11. Бабкин В. А., Сиволов Д. В., Русанова С. Н., Заиков Г. Е. Квантово-химический расчет молекулы фенилциклопропана методом MNDO. г. Казань. Вестник Казанского технологического университета. 2012г., №11, с. 22-24.
12. Бабкин В.А., Андреев Д.С., Короткова И.А., Стоянов О.В., Заиков Г.Е. Теоретическая оценка кислотной силы и квантово-химический расчет молекул экзо-дициклопентадиена, эндо-дициклопентадиена и 9,10-дигидро-эндо-дициклопентадиена методом АВ INITIO. г. Казань. Вестник Казанского технологического университета. 2013г., Т16, №6, с.16-19.
13. Бабкин В.А., Андреев Д.С., Короткова И.А., Фомичев В.Т., Стоянов О.В., Заиков Г.Е. Теоретическая оценка кислотной силы и квантово-химический расчет молекул 1,2-дигидро-эндо-дициклопентадиена и 2-изопрופןилбицикло[2,2,1]гептена-5 методом АВ INITIO г. Казань. Вестник Казанского технологического университета. 2013г., Т16, №6, с.19-21.
14. Бабкин В.А., Андреев Д.С., Савченко О.В., Русанова С.Н., Заиков Г.Е. Квантово-химический расчет молекулы бицикло[3, 1, 0]гексана методом АВ INITIO. г. Казань. Вестник Казанского технологического университета. 2012г., №13, с. 109-110

© В. А. Бабкин - д-р хим. наук, проф. нач. научн. отдела Себряковского филиала Волгоградского госуд. архитектурно-строительного университета, Babkin_v.a@mail.ru; Д. С. Андреев - аспирант Волгоградского госуд. архитектурно-строительного университета, power_words@mail.ru; О. В. Стоянов - д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии пластических масс КНИТУ, stoyanov@mail.ru, Г. Е. Заиков - Институт биохимической физики, РАН, Москва, chembio@sky.chph.ras.ru.