

Введение Согласно современным представлениям о механизме инициирования катионной полимеризации 4-метилпентена-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 иницирующая частица H^+ и, которая в свою очередь в соответствии с правилом Марковникова атакует наиболее гидрогенизированного атома углерода C_α [1-3]. Изучение механизма протонирования 4-метилпентена-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-метилпентена-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 PCGAMESS[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 $H^+ \dots C_6H_{12}$ (4-метилпентен-1) 19 атомов, $M=2S+1=1$ (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-метилпентена-1 выполнялся расчет потенциальной энергии взаимодействия протона с 4-метилпентеном-1 следующим образом. В качестве координат реакции были выбраны расстояния от протона H_1 до C_2 (r_1) и от H_1 до C_3 (r_2). Исходные значения и принимались равными 0,31 нм. Далее, меняя значения с шагом 0,02 нм выполнялся квантово-химический расчет молекулярной системы изменяя значения с таким же шагом 0,02 нм. Исходная модель атаки протона молекулы 4-метилпентена-1 показана на рис. 1. Сродство протона к 4-метилпентену-1 при этом рассчитывалось по формуле : $E_{sp} = E_0(H^+ \dots C_6H_{12}) - (E_0(H^+) + E_0(C_6H_{12}))$ (1). Рис. 1 - Исходная модель атаки протона молекулы 4-метилпентена-1 Для визуального представления моделей молекул использовалась известная программа MacMolPlt [5].

Результаты расчетов Значения энергий молекулярной системы $H^+ \dots C_6H_{12}$ вдоль координат реакций и показаны в таблице 1. Конечная структура сформированного карбкатиона после атаки протона H_1 α -углеродного атома 4-метилпентена-1 (C_2) и разрыва двойной связи 4-метилпентена-1 представлена на рис. 2. Конечная структура сформированного карбкатиона после атаки протона H_1 β -углеродного атома 4-метилпентена-1 (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 4-метилпентена-1 показано в табл. 1, из которого видно, что на всем пути движения протона (инициирующая частица) H^+ вдоль координат реакции и отрицательные значения общей энергии системы $H^+ \dots C_6H_{12}(E_0)$ неуклонно возрастает вплоть до полного формирования карбокатиона и носит безбарьерный характер как при атаке на α и на β -углеродные атомы 4-метилпентена-1. Однако, конечная структура атаки протона α -углеродного атома на 60 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 491 кДж/моль, а при атаке на β -углеродный атом равен 431 кДж/моль. Значение сродства протона к 4-метилпентену-1 вычисленное по формуле (1) $E_{sp} = 577$ кДж/моль. Более того, по $pK_a = 42,11-147,18$ [6] ($\rho = +0,12$ - 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-метилпентена-1 идет по классической схеме присоединения протона к двойной связи мономера. Таким образом, нами впервые изучен механизм протонирования 4-метилпентена-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^+ α -углеродного атома 4-метилпентена-1 (C2) Таблица 1 - Значения энергий молекулярной системы $H^+ \dots C_6H_{12}$ - E_0 (в кДж/моль) вдоль координат реакции и (в А) 3,1 2,9 2,7 2,5 3,1 -90525 -90534 -90547 -90565 2,9 -90531 -90539 -90552 -90571 2,7 -90540 -90548 -90560 -90579 2,5 -90553 -90562 -90574 -90590 2,3 -90571 -90582 -90594 -90609 2,1 -90596 -90612 -90625 -90639 1,9 -90875 -90651 -90670 -90685 1,7 -90783 -90694 -90728 -90748 1,5 -90612 -90724 -90789 -90824 1,3 -90401 -90721 -90819 -90886 1,1 -90945 -90675 -90780 -90875 2,3 2,1 1,9 1,7 3,1 -90591 -90625 -90663 -90688 2,9 -90598 -90637 -90688 -90745 2,7 -90606 -90646 -90701 -90772 2,5 -90616 -90654 -90710 -90786 2,3 -90632 -90667 -90719 -90793 2,1 -90658 -90688 -90733 -90800 1,9 -90700 -90722 -90758 -90812 1,7 -90762 -90777 -90799 -90836 1,5 -90840 -90850 -90859 -90876 1,3 -90916 -90926 -90925 -90921 1,1 -90937 -90956 -90950 -90931 1,5 1,3 1,1 3,1 -90691 -90692 -90666 2,9 -90790 -90803 -90757 2,7 -90848 -90898 -90865 2,5 -90875 -90952 -90959 2,3 -90885 -90973 -91009 2,1 -90886 -90975 -91016 1,9 -90886 -90966 -91004 1,7 -90890 -90950 -90974 1,5 -90903 -90933 -90930 1,3 -90918 -90910 -90866 1,1 -90899 -90851 -90758 Рис. 3 -

Конечная структура сформированного карбкатиона после атаки протона Н1
 β -углеродного атома 4-метилпентена-1 (С3) Таблица 2- Заряды на атомах
конечных моделей сформированных карбкатионов после атаки протона
 α -углеродного или β -углеродного атома 4-метилпентена-1 Атом Заряды после
атаки Атом Заряды после атаки С α С β С α С β Н(1) С(2) С(3) С(4) С(5) С(6) С(7) Н(8)
Н(9) Н(10) 0,11 -0,08 0,43 -0,11 -0,05 0,02 0,03 0,12 0,08 0,12 0,12 0,52 -0,16 0,04 -
0,09 0,03 0,04 0,11 0,11 0,06 Н(11) Н(12) Н(13) Н(14) Н(15) Н(16) Н(17) Н(18) Н(19)
0,08 0,03 0,01 0,04 0,02 -0,02 0,05 0,02 0,11 0,04 0,03 0,01 0,03 0,02 -0,05 0,04 0,02
0,09