

Введение Согласно современным представлениям о механизме инициирования катионной полимеризации 4-метилгексена-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 инициирующая 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-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 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-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 $H1$ до $C2$ () и от $H1$ до $C3$ (). 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-метилгексена-1 показана на рис. 1. Сродство протона к 4-метилгексену-1 при этом рассчитывалось по формуле : $E_{sp} = E_0(H^+ \dots C_7H_{14}) - (E_0(H^+) + E_0(C_7H_{14}))$ (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 $H^+ \dots C_7H_{14}$ вдоль координат реакций и показаны в таблице 1. Конечная структура сформированного карбкатиона после атаки протона $H1$ α -углеродного атома 4-метилгексена-1 ($C2$) и разрыва двойной связи 4-метилгексена-1 представлена на рис. 2. Конечная структура сформированного карбкатиона после атаки протона $H1$ β -углеродного атома 4-метилгексена-1 ($C3$) и разрыва двойной связи $C2 = C3$ показана на рис. 3. Заряды на атомах конечных моделей сформированных карбкатионов 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^+ вдоль координат реакции и Таблица 1 - Значения энергий молекулярной системы $H^+ \dots C_4H_9$ - E_0 (в кДж/моль) вдоль координат реакции и (в А) 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 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 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 карбокатиона (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) $E_{sp} = 577$ кДж/моль. Более того, по $pK_a = 42,11-147,18$ [6] ($= +0,12$ -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-метилгексена-1 идет по классической схеме присоединения протона к двойной связи мономера. Рис. 2 - Конечная структура сформированного карбокатиона после атаки протона H^+ α -углеродного атома 4-метилгексена-1 (C2) Рис. 3 - Конечная структура сформированного карбокатиона после атаки протона H^+ β -углеродного атома 4-метилгексена-1 (C3) 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 α	Заряды после атаки β													
Ca	C β	Ca	C β	H(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7)	C(8)				
H(9)	H(10)	H(11)	0,11	-0,08	0,43	-0,11	-0,03	-0,01	0,02	0,02	0,12	0,08	0,11	0,12	0,52
-	0,16	0,04	-0,08	-0,01	0,02	0,04	0,11	0,11	0,09	H(12)	H(13)	H(14)	H(15)	H(16)	H(17)
H(18)	H(19)	H(20)	H(21)	H(22)	0,12	0,08	0,03	0,05	0,02	-0,02	0,01	0,03	0,02	0,01	0,01
0,06	0,04	0,03	0,04	0,03	-0,06	0,01	0,02	0,02	0,01	0,00					