

Введение Согласно современным представлениям о механизме инициирования катионной полимеризации 4,4-диметилпентена-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 4,4-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 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 4,4-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_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 4,4-диметилпентена-1 показана на рис. 1. Сродство протона к 4,4-диметилпентену-1 при этом рассчитывалось по формуле: $E_{ср} = E_0(H^+ \dots C_7H_{14}) - (E_0(H^+) + E_0(C_7H_{14}))$ (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 и 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^+ вдоль координат реакции и отрицательные 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 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 429 кДж/моль. Значение сродства протона к 4,4-диметилпентену-1 вычисленное по формуле (1) $E_{sp} = 579$ 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 4,4-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^+ α -углеродного атома 4,4-диметилпентена-1 (C2) Рис. 3 - Конечная структура сформированного карбокатиона после атаки протона H^+ β -углеродного атома 4,4-диметилпентена-1 (C3) Таблица 1 - Значения энергий молекулярной системы $H^+ \dots C_7H_{14}$ - E_0 (в кДж/моль) вдоль координат реакции и (в А) 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 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 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 карбкатионов после атаки протона α -углеродного или
 β -углеродного атома 4,4-диметилпентена-1 Атом Заряды после атаки Атом
 Заряды после атаки α β α β Н(1) С(2) С(3) С(4) С(5) С(6) С(7) С(8) Н(9) Н(10)
 Н(11) 0,10 -0,08 0,43 -0,11 -0,07 0,04 0,02 0,02 0,02 0,08 0,11 0,12 0,52 -0,16 0,05 -
 0,13 0,05 0,04 0,04 0,01 0,11 0,11 Н(12) Н(13) Н(14) Н(15) Н(16) Н(17) Н(18) Н(19)
 Н(20) Н(21) Н(22) 0,11 0,08 0,11 0,02 0,03 0,02 0,05 -0,01 -0,01 0,05 0,02 0,09 0,03
 0,06 0,01 0,03 0,02 0,03 -0,02 -0,05 0,04 0,01