

Пентен-1 относится к высшим альфа-олефинам, из которых можно получить олигомеры, используя инициаторы катионной полимеризации. До настоящего времени по полимеризации (олигомеризации, теломеризации) этого мономера опубликовано весьма мало работ. Согласно современным представлениям о механизме инициирования катионной полимеризации пентена-1 истинным катализатором этой реакции являются аквакомплексы кислот Льюиса типа $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (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 гидрогенизированный атом углерода $\text{C}\alpha$ [1-3]. Изучение механизма протонирования пентена-1 является первым шагом в изучении механизма элементарного акта инициирования катионной полимеризации (олигомеризации, теломеризации) этого мономера. В связи с этим, цель настоящей работы – квантово-химическое исследование механизма протонирования пентена-1 классическим полуэмпирическим методом MNDO.

Экспериментальная 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 $\text{H}^+ \dots \text{C}_5\text{H}_{10}$ (гептен-1) 16 атомов, $M=2S+1=1$ (где S – суммарный спин всех электронов изучаемой системы равен нулю (все электроны спарены), M – мультиплетность), общий заряд молекулярной системы $\sum q_i = 1$

Для исследования механизма протонирования пентена-1 выполнялся расчет потенциальной энергии взаимодействия протона с пентеном-1 следующим образом. В качестве координат реакции были выбраны расстояния от протона $\text{H}1$ до $\text{C}2$ ($\text{RH}1\text{C}2$) и от $\text{H}1$ до $\text{C}3$ ($\text{RH}1\text{C}3$). Исходные значения $\text{RH}1\text{C}2$ и $\text{RH}1\text{C}3$ принимались равными 0,31 нм. Далее, меняя значения $\text{RH}1\text{C}2$ с шагом 0,02 нм выполнялся квантово-химический расчет молекулярной системы изменяя значения $\text{RH}1\text{C}3$ с таким же шагом 0,02 нм. По полученным данным значений энергий вдоль координат реакции строилась эквипотенциальная поверхность взаимодействий протона пентеном-1 (см. рис. 4.). Исходная модель атаки протона молекулы пентена-1 показана на рис. 1. Сродство протона к пентену-1 при этом рассчитывалось по формуле: $E_{\text{сп}} = E_0(\text{H}^+ \dots \text{C}_5\text{H}_{10}) - (E_0(\text{H}^+) + E_0(\text{C}_5\text{H}_{10}))$ (1)

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

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

Значения энергий молекулярной системы $\text{H}^+ \dots \text{C}_5\text{H}_{10}$ вдоль координат реакций $\text{RH}1\text{C}2$ и $\text{RH}1\text{C}3$ показаны в таблице 1. Конечная структура сформированного карбкатиона после атаки

протона H1 α -углеродного атома пентена-1 (C2) и разрыва двойной связи пентена-1 представлена на рис. 2. Таблица 1 - Значения энергий молекулярной системы H+ ... C5H10 - E₀ (в кДж/моль) вдоль координат реакции RH1C2 и RH1C3 (в А) RH1C2 RH1C3 3,1 2,9 2,7 2,5 3,1 -75449 -75458 -75471 -75489 2,9 -75455 -75464 -75476 -75495 2,7 -75465 -75473 -75485 -75503 2,5 -75479 -75487 -75498 -75515 2,3 -75498 -75508 -75519 -75534 2,1 -75523 -75539 -75551 -75564 1,9 -75793 -75579 -75597 -75610 1,7 -75701 -75622 -75656 -75675 1,5 -75531 -75650 -75717 -75751 1,3 -75320 -75644 -75749 -75814 1,1 -75871 -75596 -75702 -75804 RH1C2 RH1C3 2,3 2,1 1,9 1,7 3,1 -75515 -75548 -75586 -75611 2,9 -75522 -75560 -75610 -75667 2,7 -75529 -75569 -75624 -75695 2,5 -75540 -75578 -75633 -75708 2,3 -75556 -75591 -75643 -75716 2,1 -75583 -75612 -75657 -75723 1,9 -75625 -75647 -75682 -75735 1,7 -75688 -75702 -75724 -75760 1,5 -75767 -75776 -75785 -75800 1,3 -75843 -75852 -75850 -75846 1,1 -75865 -75883 -75876 -75856 RH1C2 RH1C3 1,5 1,3 1,1 3,1 -75612 -75613 -75587 2,9 -75712 -75724 -75678 2,7 -75770 -75819 -75786 2,5 -75797 -75874 -75880 2,3 -75807 -75895 -75930 2,1 -75809 -75898 -75937 1,9 -75809 -75888 -75926 1,7 -75814 -75873 -75896 1,5 -75827 -75857 -75853 1,3 -75842 -75834 -75790 1,1 -75824 -75775 -75682

Конечная структура сформированного карбкатиона после атаки протона H1 β -углеродного атома пентена-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 пентена-1 показано в табл. 1, из которой видно, что на всем пути движения протона (инициирующая частица) H+ δ вдоль координат реакции RH1C2 и RH1C3 отрицательные значения общей энергии системы H+ ... C5H10 (E₀) 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 пентена-1. Однако, конечная структура атаки протона α - углеродного атома на 54 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 557 кДж/моль, а при атаке на β - углеродный атом равен 503 кДж/моль. Значение сродства протона к пентену-1 вычисленное по формуле (1) $E_{\text{ср}} = 645$ кДж/моль. Далее по формуле $pK_a = 42,11 - 147,18 q_{\text{maxH}^+}[6]$ ($q_{\text{maxH}^+} = +0,11$ - 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 $pK_a = 26$. 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 пентена-1 свидетельствует о том, что механизм протонирования катионной полимеризации пентена-1 идет по классической схеме присоединения протона к двойной связи мономера. Таким образом, нами

впервые изучен механизм протонирования пентена-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 карбкатиона после атаки протона H1 α -углеродного атома пентена-1 (C2) Рис. 3 - Конечная структура сформированного карбкатиона после атаки протона H1 β -углеродного атома пентена-1 (C3) Рис. 4 - Потенциальная поверхность энергий взаимодействий протона с пентеном-1

Таблица 2 - Заряды на атомах конечных моделей сформированных карбкатионов

Атом	Заряды на атомах сформированного карбкатиона после атаки протона H1 α -углеродного атома пентен-1 (C2)	после атаки протона H1 β -углеродного атома пентен-1 (C3)
H(1)	+ 0,11	-0,09
C(2)	-0,09	+0,43
C(3)	+0,43	-0,12
C(4)	-0,12	+0,01
C(5)	+0,01	+0,02
C(6)	+0,02	+0,11
H(7)	+0,11	+0,08
H(8)	+0,08	+0,12
H(9)	+0,12	+0,11
H(10)	+0,11	+0,08
H(11)	+0,08	+0,03
H(12)	+0,03	+0,03
H(13)	+0,03	+0,02
H(14)	+0,02	+0,04
H(15)	+0,04	+0,02
H(16)	+0,02	+0,11
H(17)	+0,11	+0,51
H(18)	+0,51	-0,16
H(19)	-0,16	+0,03
H(20)	+0,03	-0,04
H(21)	-0,04	+0,02
H(22)	+0,02	+0,10
H(23)	+0,10	+0,11
H(24)	+0,11	+0,10
H(25)	+0,10	+0,07
H(26)	+0,07	+0,03
H(27)	+0,03	-0,00
H(28)	-0,00	+0,03
H(29)	+0,03	+0,01
H(30)	+0,01	+0,02
H(31)	+0,02	+0,01