

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

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ПРОТОНИРОВАНИЯ 4-МЕТИЛПЕНТЕНА-1 МЕТОДОМ MNDO

Ключевые слова: 4-метилпентен-1, механизм протонирования, квантово-химическое изучение, метод MNDO.

Впервые исследован механизм протонирования 4-метилпентена-1 классическим квантово-химическим методом MNDO. Показано, что этот механизм представляет собой обычную реакцию присоединения протона к двойной связи мономера. Реакция экзотермична и имеет безбарьерный характер. Реакции энергетически выгодно идти по классической схеме в соответствии с правилом Марковникова.

Keywords: 4-methylpentene-1, protonation mechanism, quantum chemical researched, method MNDO.

For the first time it is researched of classical quantum chemical method MNDO of modeling protonation mechanism of 4-methylpentene-1 – monomer of cationic polymerization. Showing, that he considerate some self usual mechanism connection proton to olefin corresponding Morkovnikov's rule. Reaction exothermic and carry without a barrier character. The values of the energy gain in result of reaction and of affinity proton to 4-methylpentene-1 was theoretical estimation.

Введение

Согласно современным представлениям о механизме иницирования 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 $H^{\delta+}$ и, которая в свою очередь в соответствии с правилом Марковникова атакует наиболее гидrogenизированного атома углерода C_{α} [1-3]. Изучение механизма протонирования 4-метилпентена-1 является первым шагом в изучении механизма элементарного акта иницирования 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_{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 0,02 нм выполнялся квантово-химический расчет молекулярной системы изменяя значения R_{H1C3} 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: $E_{cp} = E_0(H^+ \dots C_6H_{12}) - (E_0(H^+) + E_0(C_6H_{12}))$ (1).

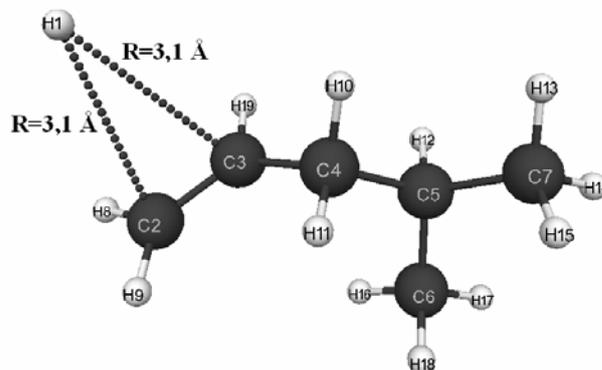


Рис. 1 - Исходная модель атаки протона молекулы 4-метилпентена-1

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

Результаты расчетов

Значения энергий молекулярной системы $H^+ \dots C_6H_{12}$ вдоль координат реакций R_{H1C2} и R_{H1C3} показаны в таблице 1. Конечная структура сформированного карбокатиона после атаки протона H_1 α -углеродного атома 4-метилпентена-1 и разрыва двойной связи 4-метилпентена-1 представлена на рис. 2. Конечная структура сформированного карбокатиона 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 карбокатионов 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) $H^{+\delta}$ вдоль координат реакции R_{H1C2} и R_{H1C3} отрицательное 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 - так 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) $E_{cp} = 577$ кДж/моль. Более того, по $pK_a = 42,11-147,18 q_{max}^{H^+}$ [6] ($q_{max}^{H^+} = +0,12$ - 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.

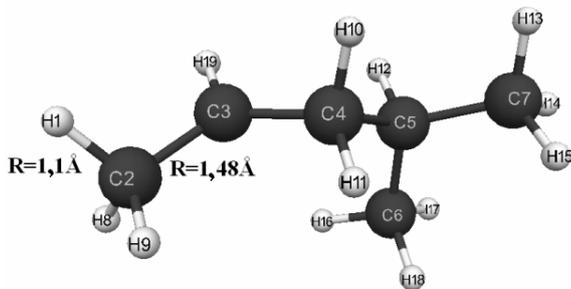


Рис. 2 - Конечная структура сформированного карбокатиона после атаки протона H_1 α -углеродного атома 4-метилпентена-1 (C_2)

Таблица 1 - Значения энергий молекулярной системы $H^+ \dots C_6H_{12}$ - E_0 (в кДж/моль) вдоль координат реакции и (в Å)

R_{H1C3}	R_{H1C2}			
	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

R_{H1C3}	R_{H1C2}			
	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

R_{H1C3}	R_{H1C2}		
	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

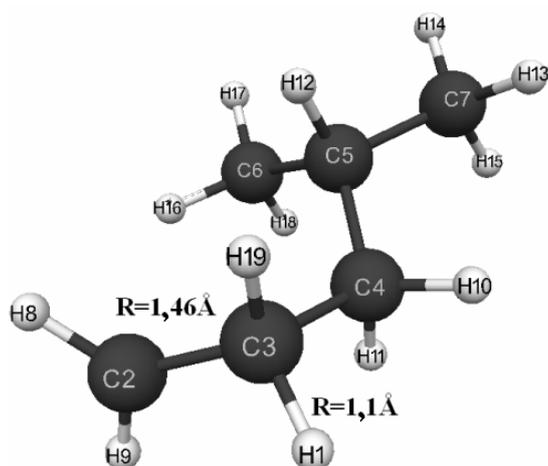


Рис. 3 - Конечная структура сформированного карбкатиона после атаки протона H₁ β-углеродного атома 4-метилпентена-1 (C₃)

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	
	C _α	C _β		C _α	C _β
H(1)	0,11	0,12	H(11)	0,08	0,04
C(2)	-0,08	0,52	H(12)	0,03	0,03
C(3)	0,43	-0,16	H(13)	0,01	0,01
C(4)	-0,11	0,04	H(14)	0,04	0,03
C(5)	-0,05	-0,09	H(15)	0,02	0,02
C(6)	0,02	0,03	H(16)	-0,02	-0,05
C(7)	0,03	0,04	H(17)	0,05	0,04
H(8)	0,12	0,11	H(18)	0,02	0,02
H(9)	0,08	0,11	H(19)	0,11	0,09
H(10)	0,12	0,06			

Литература

1. Дж Кеннеди. *Катионная полимеризация олефинов*. Изд-во «Мир»– М., 1978. – 431 с.
2. Ю. А. Сангалов, К. С. Минскер. *Полимеры и сополимеры изобутилена*. Фундаментальные проблемы и прикладные аспекты. Академия наук. Респ. Башкортостан. Отделение химии: изд-во «Гилем».– Уфа, 2001. 384с.
3. В.А. Бабкин, Г.Е. Заиков, К.С. Минскер. *Квантовохимический аспект катионной полимеризации олефинов*. Изд-во «Гилем», Уфа 1996. 182с.
4. M.W. Shmidt, K.K. Baldrosge, J.A. Elbert, M.S. Gordon, and another. General Atomic and Molecular Electronic Structure Systems. *J. Comput. Chem.* №14. P. 1347-1363, 1993
5. B.M. Bode and M.S. Gordon. MacMolPlt: A Graphical User Interface for GAMESS. *J. Molec. Graphics.* №16. P. 133-138, 1998.

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, 2012.
7. В.А. Бабкин, К.С. Медведева, С.П. Белоусов, Л.Ф. Стоянова, Г.Е. Заиков, Х.Э. Харлампида, О.В. Стоянов. Квантово-химический расчет методом MNDO и оценка кислотной силы некоторых стиролов. *Вестн. Казан. технол. ун-та*. Т. 15, №5, с. 7-12, 2012.
8. В.А. Бабкин, С.А. Белозеров, Г.Е. Заиков, О.В. Стоянов, С.Ю. Софьина. Квантово-химический расчёт некоторых молекул производных индена методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та*. Т. 15, №5, с. 15-17, 2012.
9. В.А. Бабкин, Д.С. Андреев, А.Н. Игнатъев, С.П. Белоусов, Г.Е. Заиков, Р.Я. Дебердеев, О.В. Стоянов. Геометрическое и электронное строение некоторых силосандиолов. *Вестн. Казан. технол. ун-та*. Т. 15, №6, с. 15-20, 2012.
10. В.А. Бабкин, С.А. Белозеров, Г.Е. Заиков, С.Ю. Софьина. Квантово-химический расчет некоторых соединений с малыми циклами методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та*. Т. 15, №6, с. 20-23, 2012.
11. В.А. Бабкин, Д.С. Андреев, Г.Е. Заиков, А.Ф. Яруллин. Квантово-химический расчёт некоторых молекул жидких кристаллов методом MNDO и AV INITIO. *Вестн. Казан. технол. ун-та*. Т. 15, №8, с. 103-115, 2012.
12. В.А. Бабкин, Д.В. Сиволов, А.Ф. Яруллин, Г.Е. Заиков. Квантово-химический расчет молекулы 1,1-дихлор-2,2,3-триметил-циклопропана методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та*. Т. 15, №10, с. 106-108, 2012.
13. В.А. Бабкин, Д.В. Сиволов, С.Н. Русанова, Г.Е. Заиков. Квантово-химический расчет молекулы фенилциклопропана методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та*. Т. 15, №11, с. 22-24, 2012.
14. В.А. Бабкин, В.А. Белозеров, А.Ф. Яруллин, Г.Е. Заиков. Квантово-химический расчет молекулы 13,13-дибромбицикло [10,1,0] тридекана методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та*. Т. 15, №13, с. 105-106, 2012.
15. В.А. Бабкин, А.С. Серебрякова, Г.Е. Заиков, А.Ф. Яруллин. Квантово-химический расчет молекулы Д-лимонена методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та*. Т. 15, №13, с. 107-108, 2012.
16. В.А. Бабкин, Д.Е. Забазнов, Г.Е. Заиков, С.Ю. Софьина. Квантово-химический расчет молекулы изопропилциклобутана методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та*. Т. 15, №13, с. 119-120, 2012.
17. В.А. Бабкин, Ю.С. Артемова, Г.Е. Заиков, А.Ф. Яруллин. Квантово-химический расчет молекулы метиленциклодекана методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та*. Т. 15, №13, с. 121-122, 2012.
18. В.А. Бабкин, Ю.С. Артемова, Г.Е. Заиков, Э.Р. Мухамедзянова. Квантово-химический расчет молекулы метиленциклооктана методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та*. Т. 15, №13, с. 123-124, 2012.
19. В.А. Бабкин, В.В. Трифонов, С.Н. Русанова, Г.Е. Заиков. Квантово-химический расчет молекулы паллилоксистирола методом MNDO. *Вестн. Казан. технол. ун-та*. Т. 15, №13, с. 167, 2012.

© В. А. Бабкин - д-р хим. наук, проф., зам. дир. по научной работе Себряковского филиала Волгоградского госуд. архитектурно- строительного ун-та; Д. С. Андреев – студ. того же ун-та; А. В. Игнатов - студ. того же ун-та, bartsimpson35@yandex.ru; О. В. Стоянов – д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии пластических масс КНИТУ, ov_stoyanov@mail.ru; Г. Е. Заиков - д-р хим. наук, проф., Институт биохимической физики РАН, chembio@sky.chph.ras.ru.