

В. А. Бабкин, И. А. Короткова, Д. С. Андреев,
О. В. Стоянов, Ю. А. Прочухан, К. Ю. Прочухан, Г. Е. Заиков

О МЕХАНИЗМЕ ПРОТОНИРОВАНИЯ ЛИНЕЙНОГО ОЛЕФИНА ПЕНТЕНА-1

Ключевые слова: механизм протонирования, метод MNDO, пентен-1, правило Марковникова.

Впервые исследован механизм протонирования пентена-1 классическим квантово-химическим методом MNDO. Показано, что этот механизм представляет собой обычную реакцию присоединения протона к двойной связи мономера. Реакция экзотермична и имеет без барьерный характер. Выигрыш энергии в результате реакции при атаке на α -углеродный атом равен 557 кДж/моль. Сродство протона к пентену-1 645 кДж/моль. Реакции энергетически выгодно идти по классической схеме в соответствии с правилом Марковникова.

Keywords: mechanism protonization, method MNDO, pentene-1, Markovnikov's rule.

For the first time it is researched of classical quantum chemical method MNDO of modeling mechanism protonization of pentene-1 – monomer of cationic polymerization. Showing, that he considerate some self usual mechanism connection proton to olefin corresponding Markovnikov's rule. Reaction exothermic and carry without a barrier character. Prize energy in result of reaction – 557 kDg/mol. Theoretical estimation of affinity proton to pentene-1 – 645 kDg/mol.

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 является 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 $\text{H}^{+\delta}$ и, которая в свою очередь, в соответствии с правилом Марковникова атакует наиболее гидрогенизированный атом углерода C_α [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 полумпирическим 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 $\sum q_c = 1$

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 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. 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:

$$E_{\text{ср}} = E_0(\text{H}^+ \dots \text{C}_5\text{H}_{10}) - (E_0(\text{H}^+) + E_0(\text{C}_5\text{H}_{10})) \quad (1)$$

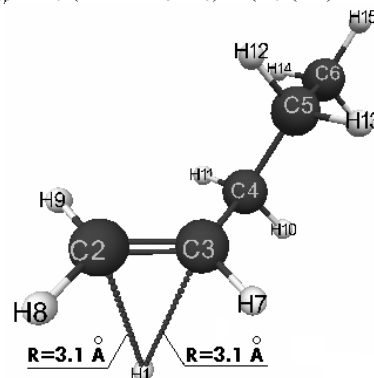


Рис. 1 - Исходная модель атаки протона молекулы пентена-1

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

Результаты расчетов

Значения энергий молекулярной системы $H^+ \dots C_5H_{10}$ вдоль координат реакций R_{H1C2} и R_{H1C3} показаны в таблице 1. Конечная структура сформированного карбокатиона после атаки протона H_1 α -углеродного атома пентена-1 (C_2) и разрыва двойной связи пентена-1 представлена на рис. 2.

Таблица 1 - Значения энергий молекулярной системы $H^+ \dots C_5H_{10} - E_0$ (в кДж/моль) вдоль координат реакции R_{H1C2} и R_{H1C3} (в Å)

R_{H1C2}	R_{H1C3}			
	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

R_{H1C2}	R_{H1C3}			
	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

R_{H1C2}	R_{H1C3}		
	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 карбокатиона после атаки протона H_1 β -углеродного атома пентена-1 (C_3) и разрыва двойной связи $C_2 = C_3$ показана на рис. 3. Заряды на атомах конечных моделей сформированных карбокатионных 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) $H^{+\delta}$ вдоль координат реакции R_{H1C2} и R_{H1C3} отрицательные значения общей энергии системы $H^+ \dots C_5H_{10} (E_0)$ 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 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) $E_{cp} = 645$ кДж/моль.

Далее по формуле $pK_a = 42,11 - 147,18 q_{max}^{H^+}$ [6] ($q_{max}^{H^+} = +0,11$ - максимальный заряд на атоме водорода, pK_a - универсальный показатель кислотности), которая с успехом используется, например, в работах [7-24], находим значение кислотной силы сформированных карбокатионов, 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.

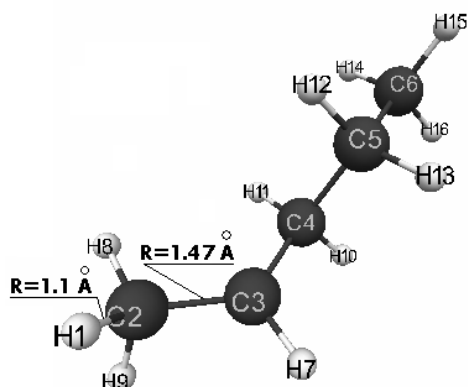


Рис. 2 - Конечная структура сформированного карбокатиона после атаки протона H_1 α -углеродного атома пентена-1 (C_2)

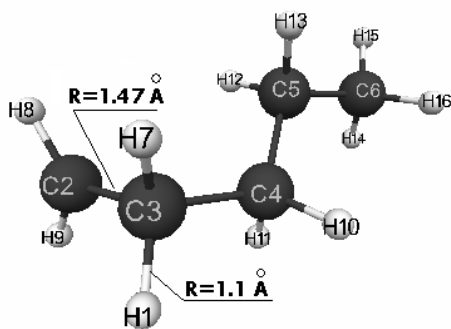


Рис. 3 - Конечная структура сформированного карбкатиона после атаки протона H_1 β – углеродного атома пентена-1 (C_3)

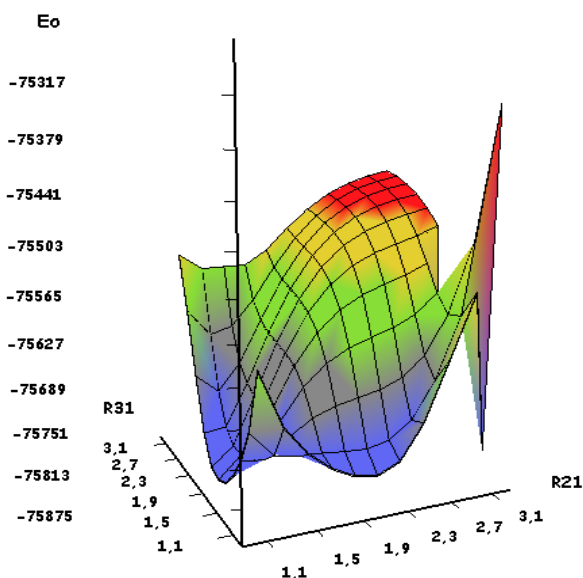


Рис. 4 - Потенциальная поверхность энергий взаимодействий протона с пентеном-1

Таблица 2 - Заряды на атомах конечных моделей сформированных карбкатионов

Атом	Заряды на атомах сформированного карбкатиона	
	после атаки протона H_1 α –углеродного атома пентен-1 (C_2)	после атаки протона H_1 β – углеродного атома пентен-1 (C_3)
H(1)	+ 0,11	+0,11
C(2)	-0,09	+0,51
C(3)	+0,43	-0,16
C(4)	-0,12	+0,03
C(5)	+0,01	-0,04
C(6)	+0,02	+0,02
H(7)	+0,11	+0,10
H(8)	+0,08	+0,11
H(9)	+0,12	+0,10
H(10)	+0,11	+0,07
H(11)	+0,08	+0,03
H(12)	+0,03	-0,00
H(13)	+0,03	+0,03
H(14)	+0,02	+0,01
H(15)	+0,04	+0,02
H(16)	+0,02	+0,01

Литература

1. Кеннеди, Дж. Катионная полимеризация олефинов / Дж. Кеннеди. – М., 1978. – 431 с.
2. Сангалов, Ю. А. Полимеры и сополимеры 4-метилпентена-1 / Ю. А. Сангалов, К. С. Минскер. – Уфа, 2001. – 381.
3. Бабкин В.А., Заиков Г.Е., Минскер К.С. Квантовохимический аспект катионной полимеризации олефинов, 1996, г. Уфа, 182с.
4. Shmidt, M.W. J. Comput. Chem. / M. W. Shmidt, M. S. Gordon [and another]. – 1993. – 14. – P. 1347-1363.
5. Bode, B. M. J. Mol. Graphics Mod / B. M. Bode, M. S. Gordon. – 1998. –6. – P.133-138.
6. V.A. Babkin and others/ Oxidation communication, 21, №4, 1998, pp 454-460.
7. Бабкин В.А., Медведева К.С., Белоусов С.П., Стоянова Л.Ф., Заиков Г.Е., Харлампиди Х.Э., Стоянов О.В. Квантово-химический расчет методом MNDO и оценка кислотной силы некоторых стиролов // Вестник Казанского технологического университета. Т. 15, №5, с. 7-12
8. Бабкин В.А., Белозеров, С.А., Заиков Г.Е., Стоянов О.В., Софьина С.Ю. Квантово-химический расчёт некоторых молекул производных индена методом MNDO // Вестник Казанского технологического университета. Т. 15, №5, с. 15-17
9. Бабкин В.А., Андреев Д.С., Игнатьев А.Н., Белоусов С.П., Заиков Г.Е., Дебердеев Р.Я., Стоянов О.В. Геометрическое и электронное строение некоторых силоксандиолов // Вестник Казанского технологического университета. Т. 15, №6 с. 15-20
10. Бабкин В.А., Белозеров С.А., Заиков Г.Е., Софьина С.Ю. Квантово-химический расчёт некоторых соединений с малыми циклами методом MNDO // Вестник Казанского технологического университета. Т. 15, №6, с. 20-23
11. Бабкин В.А., Андреев Д.С., Заиков Г.Е., Яруллин А.Ф. Квантово-химический расчёт некоторых молекул жидких кристаллов методом MNDO и AB INITIO. г. Казань. «Вестник» Казанского технологического университета. Т. 15, №8, с. 103-115
12. Бабкин В.А., Сивоволов Д.В., Яруллин А.Ф., Заиков Г.Е. Квантово-химический расчет молекулы 1,1-дихлор-2,2,3-триметил-циклопропана методом MNDO // Вестник Казанского технологического университета. Т. 15, №10, с. 106-108
13. Бабкин В.А., Сивоволов Д.В., Русанова С.Н., Заиков Г.Е. Квантово-химический расчет молекулы фенилциклопропана методом MNDO // Вестник Казанского технологического университета.. Т. 15, №11, с. 22-24
14. Бабкин В.А., Белозеров В.А., Яруллин А.Ф., Заиков Г.Е. Квантово-химический расчет молекулы 13,13-дибромбицикло [10,1,0] тридекана методом MNDO // Вестник Казанского технологического университета. Т. 15, №13, с. 105-106
15. Бабкин В.А., Серебрякова А.С., Заиков Г.Е., Яруллин А.Ф. Квантово-химический расчет молекулы D-лимонена методом MNDO // Вестник Казанского технологического университета. Т. 15, №13, с. 107-108
16. Бабкин В.А., Забазнов Д.Е., Заиков Г.Е., Софьина С.Ю. Квантово-химический расчет молекулы изопропилциклобутана методом MNDO // Вестник Казанского технологического университета. Т. 15, №13, с. 119-120
17. Бабкин В.А., Артемова Ю.С., Заиков Г.Е., Яруллин А.Ф. Квантово-химический расчет молекулы метиленициклодекана методом MNDO // Вестник

- Казанского технологического университета. Т. 15, №13, с. 121-122
18. Бабкин В.А., Трифонов В.В., Русанова С.Н., Заиков Г.Е. Квантово-химический расчет молекулы п-аллилуксистирила методом MNDO // Вестник Казанского технологического университета. Т. 15, №13, с. 167
 19. Бабкин В.А., Андреев Д.С., Титова Е.С., Потапов С.С., Сангалов Ю.А.. Квантово-химический расчет изоолефинов и диенов. г. Волгоград, Изд-во ВолГУ, 2011г., 71с.
 20. Babkin V.A., Andreev D.S., Titova E.S., Dmitriev V.U., Fomichev V.T., Zaikov G.E.. Theoretical Estimation of Acidic Force of Linear Olefins of Cationic Polymerization. Nova Publisher. New York 2011., 65p.
 21. Бабкин В.А., Дмитриев В.Ю., Савин Г.А., Заиков Г.Е., Рахимов А.И.. Квантово-химические аспекты механизма ацилирования бициклофосфитов хлорангидридами карбоновых кислот. г. Волгоград, Изд-во ВолГУ, 2011г., 91с.
 22. Бабкин В.А., Андреев Д.С., Фомичев В.Т., Дмитриев В.Ю.. Квантово-химический расчет линейных и разветвленных мономеров катионной полимеризации. г. Волгоград, изд-во ВолГУ, 2011г., 65с.
 23. Бабкин В.А., Андреев Д.С., Титова Е.С., Сангалов Ю.А., Денисов А.А. Квантово-химический расчет алициклических олефинов и их производных. г. Волгоград, изд-во ВолГУ, 2012г., 100с.
 24. Babkin V.A., Zaikov G.E. Nobel laureates and nanotechnology of the applied quantum chemistry. USA. New-York. Nova Science Publisher. 2010. pp. 351.

© **В. А. Бабкин** - д-р хим. наук, проф. нач. научн. отдела Себряковского филиала Волгоградского госуд. архитектурно-строительного ун-та, Babkin_v.a@mail.ru; **И. А. Короткова** – студ. того же вуза; **Д. С. Андреев** – студ. того же вуза, power_words@mail.ru; **О. В. Стоянов** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии пластических масс КНИТУ, stoyanov@mail.ru; **Ю. А. Прочухан** – проф., декан химического факультета, Башкирский госуд. ун-тет, dissov2@rambler.ru; **К. Ю. Прочухан** - канд. хим. наук, доц. кафедр ВМС и ОХТ Башгосуниверситета. dissov2@rambler.ru; **Г. Е. Заиков** – проф., Институт биохимической физики, РАН, Москва, chembio@sky.chph.ras.ru.