

Введение Согласно современным представлениям о механизме инициирования катионной полимеризации гептена-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 гидрогенизированный атом углерода C_α [1-3]. Изучение механизма протонирования гептена-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 гептена-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 $H^+ \dots C_7H_{14}$ (гептен-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

Рис. 1- Исходная модель атаки протона молекулы гептена -1 (рис. 1 А) Для исследования механизма протонирования гептена-1 выполнялся расчет потенциальной энергии взаимодействия протона с гептеном-1 следующим образом. В качестве координат реакции были выбраны расстояния от протона $H1$ до $C2$ (r) и от $H1$ до $C3$ (r'). 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. По полученным данным значений энергий вдоль координат реакции строилась эквипотенциальная поверхность взаимодействий протона гептеном-1

Исходная модель атаки протона молекулы гептена-1 показана на рис. 1.

Сродство протона к гептену-1 при этом рассчитывалось по формуле : $E_{sp} = E_0(H^+ \dots C_7H_{14}) - (E_0(H^+) + E_0(C_7H_{14}))$ (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 гептена-1 ($C2$) и разрыва двойной связи гептена-1 представлена на рис. 2. Конечная структура сформированного карбкатиона после атаки протона $H1$ β -углеродного атома гептена-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 гептена-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 карбкатиона и носит безбарьерный характер как при атаке на α - так и на β - углеродные атомы гептена-1. Однако, конечная структура атаки протона α - углеродного атома на 56 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 569 кДж/моль, а при атаке β - углеродного атома равен 513 кДж/моль. Значение сродства протона к гептена-1 вычисленное по формуле (1) $E_{sp} = 635$ 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 карбкатионов, 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 гептена-1 идет по классической схеме присоединения протона к двойной связи мономера. Таким образом, нами впервые изучен механизм протонирования гептена-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 H^+ α -углеродного атома гептена-1 (C_2) ($\rho = 1,10$; $\Delta E = 1,49$ А) Рис. 3- Конечная структура сформированного карбкатиона после атаки протона H^+ β -углеродного атома гептена-1 (C_3) ($\rho = 1,10$; $\Delta E = 1,49$ А) 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 -105630 -105639 -105652 -105670 2,9 -105637 -105645 -105658 -105676 2,7 -105646 -105654 -105666 -105684 2,5 -105660 -105669 -105680 -105696 2,3 -105680 -105690 -105701 -105716 2,1 -105705 -105720 -105733 -105746 1,9 -105976 -105760 -105778 -105792 1,7 -105884 -105804 -105838 -105856 1,5 -105714 -105831 -105899 -105933 1,3 -105502 -105826 -105930 -105995 1,1 -106054 -105778 -105884 -105985 2,3 2,1 1,9 1,7 3,1 -105696 -105730 -105767 -105792 2,9 -105704 -105742 -105792 -105849 2,7 -105711 -105750 -105806 -105877 2,5 -105721 -105759 -105815 -105890 2,3 -105738 -105772 -105824 -105897 2,1 -105765 -105794 -105838 -105905 1,9 -105807 -105829 -105864 -105917 1,7 -105869 -105883 -105905 -105942 1,5 -105949 -105957 -105966 -105982 1,3 -106025 -106033 -106032 -106027 1,1 -106047 -106064 -106058 -106038 Окончание табл. 1 1,5 1,3 1,1 3,1 -105794 -105795 -

105769 2,9 -105894 -105906 -105860 2,7 -105952 -106001 -105968 2,5 -105979 -
 106056 -106062 2,3 -105989 -106077 -106112 2,1 -105991 -106080 -106120 1,9 -
 105991 -106070 -106107 1,7 -105995 -106055 -106078 1,5 -106009 -106038 -106035
 1,3 -106024 -106016 -105972 1,1 -106006 -105957 -105864 Таблица 2 - Заряды на
 атомах конечных моделей сформированных карбкатионов после атаки протона
 α-углеродного или β-углеродного атома гептена-1 Атом Заряды после атаки
 Атом Заряды после атаки Ca Cβ Ca Cβ H(1) C(2) C(3) C(4) C(5) C(6) C(7) H(8) H(9)
 C(10) H(11) +0,10 -0,09 +0,43 -0,12 +0,02 -0,01 -0,02 +0,12 +0,08 +0,03 +0,11
 +0,11 +0,52 -0,16 +0,03 -0,03 -0,01 -0,02 +0,11 +0,11 +0,03 +0,10 H(12) H(13)
 H(14) H(15) H(16) H(17) H(18) H(19) H(20) H(21) H(22) +0,10 +0,09 +0,03 +0,02
 +0,04 +0,02 -0,00 +0,01 +0,01 +0,01 +0,01 +0,07 +0,04 -0,00 +0,02 +0,03 +0,02 -
 0,00 +0,01 +0,01 +0,01 +0,01