

Согласно современным представлениям о механизме инициирования катионной полимеризации бутена-1 истинным катализатором этой реакции является аквакомплексы кислот Льюиса типа  $AlCl_3 \cdot H_2O$ ,  $AlCl_2C_2H_5 \cdot H_2O$ ,  $BF_3 \cdot H_2O$  и др. (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 гидrogenизированный атом углерода  $C_\alpha$  [1-3]. Изучение механизма протонирования бутена-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 бутена-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  $H^+ \dots C_4H_8$  (гептен-1) 13 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 бутена-1 выполнялся расчет потенциальной энергии взаимодействия протона с бутеном-1 следующим образом. В качестве координат реакции были выбраны расстояния от протона  $H_2$  до  $C_1$  ( $RH_2C_1$ ) и от  $H_2$  до  $C_3$  ( $RH_2C_3$ ). Исходные значения  $RH_2C_1$  и  $RH_2C_3$  принимались равными 0,31 нм. Далее, меняя значения  $RH_2C_1$  с шагом 0,02 нм выполнялся квантово-химический расчет молекулярной системы изменяя значения  $RH_2C_3$  с таким же шагом 0,02 нм. По полученным данным значений энергий вдоль координат реакции строилась эквипотенциальная поверхность взаимодействий протона бутеном-1 (см. рис. 4.). Исходная модель атаки протона молекулы бутена-1 показана на рис. 1. Сродство протона к бутену-1 при этом рассчитывалось по формуле:  $E_{sp} = E_0(H^+ \dots C_4H_8) - (E_0(H^+) + E_0(C_4H_8))$  (1) Рис. 1 - Исходная модель атаки протона молекулы бутена-1 Для визуального представления моделей молекул использовалась известная программа MacMolPlt [5]. Результаты расчетов Значения энергий молекулярной системы  $H^+ \dots C_4H_8$  вдоль координат реакций  $RH_2C_1$  и  $RH_2C_3$  показаны в таблице 1. Конечная структура сформированного карбкатиона после атаки протона  $H_2 \alpha$ -углеродного атома бутена-1 ( $C_1$ ) и разрыва двойной связи бутена-1 представлена на рис. 2. Конечная структура сформированного карбкатиона после атаки протона  $H_2 \beta$ -углеродного атома бутена-1 ( $C_3$ ) и разрыва двойной связи  $C_1 = C_3$  показана на рис. 3. Заряды на атомах конечных моделей

сформированных карбкатионнов представлены в табл. 2. Изменение общей энергии при протонизации бутена-1 показано в табл. 1, из которой видно, что на всем пути движения протона (инициирующая частица)  $H^+$  вдоль координат реакции  $RH_2C_1$  и  $RH_2C_3$  отрицательные значения общей энергии системы  $H^+ \dots C_4H_8$  ( $E_0$ ) неуклонно возрастает вплоть до полного формирования карбкатиона (см. рис. 4) и носит безбарьерный характер как при атаке на  $\alpha$ - так и на  $\beta$ -углеродные атомы бутена-1. Однако, конечная структура атаки протона  $\alpha$ -углеродного атома на 51 кДж/моль энергетически выгоднее, чем конечная структура атаки протона  $\beta$ -углеродного атома, что находится в полном соответствии с классическим правилом Марковникова. Выигрыш энергии в результате реакции при атаке на  $\alpha$ -углеродный атом равен 551 кДж/моль, а при атаке на  $\beta$ -углеродный атом равен 500 кДж/моль. Значение сродства протона к бутену-1 вычисленное по формуле (1)  $E_{sp} = 597$  кДж/моль. Более того, по  $pK_a = 42,11 - 147,18 q_{max} H^+ [6]$  ( $q_{max} H^+ = +0,11$  - максимальный заряд на атоме водорода,  $pK_a$  - универсальный показатель кислотности), которая с успехом используется, например, в работах [7-24], находим значение кислотной силы сформированных карбкатионов, равное  $pK_a = 26$ . Кроме того, анализ результатов квантово-химических расчетов и изменение длин связей и валентных углов вдоль координаты реакции в обоих случаях при атаке протона на  $\alpha$ - так и на  $\beta$ -углеродные атомы бутена-1 свидетельствует о том, что механизм протонирования катионной полимеризации бутена-1 идет по классической схеме присоединения протона к двойной связи мономера. Рис. 2 - Конечная структура сформированного карбкатиона после атаки протона  $H^+$   $\alpha$ -углеродного атома бутена-1 ( $C_1$ ) Рис. 3 - Конечная структура сформированного карбкатиона после атаки протона  $H^+$   $\beta$ -углеродного атома бутена-1 ( $C_3$ ) Таким образом, нами впервые изучен механизм протонирования бутена-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. 4 - Потенциальная поверхность энергий взаимодействий протона с бутеном-1

Таблица 1 - Значения энергий молекулярной системы  $H^+ \dots C_4H_8$  -  $E_0$  (в кДж/моль) вдоль координат реакции  $RH_2C_1$  и  $RH_2C_3$  (в А)  $RH_2C_1$   $RH_2C_3$  3,1 2,9 2,7 2,5 3,1 -60356 -60364 -60377 -60396 2,9 -60362 -60371 -60383 -60402 2,7 -60372 -60380 -60392 -60409 2,5 -60386 -60394 -60405 -60421 2,3 -60405 -60415 -60426 -60441 2,1 -60430 -60446 -60458 -60471 1,9 -60697 -60486 -60504 -60517 1,7 -60606 -60529 -60563 -60581 1,5 -60436 -60556 -60624 -60657 1,3 -60226 -60551 -60655 -60720 1,1 -60781 -60502 -60609 -60710  $RH_2C_1$   $RH_2C_3$  2,3 2,1 1,9 1,7 3,1 -60421 -60455 -60492 -60516 2,9 -60429 -60467 -60516 -60573 2,7 -60436 -60475 -60530 -60601 2,5 -60446 -60484 -60539 -60614 2,3 -60463 -60497 -60549 -60621 2,1 -60489 -60518 -60563 -60629 1,9 -60532 -60554 -60588 -60641 1,7 -60594 -60608 -

60630 -60666 1,5 -60673 -60682 -60691 -60707 1,3 -60749 -60758 -60757 -60752 1,1  
-60771 -60789 -60782 -60762 RH2C1 RH2C3 1,5 1,3 1,1 3,1 -60517 -60519 -60493 2,9  
-60618 -60629 -60583 2,7 -60676 -60724 -60691 2,5 -60703 -60779 -60785 2,3 -  
60713 -60800 -60835 2,1 -60715 -60803 -60840 1,9 -60715 -60794 -60831 1,7 -60720  
-60779 -60802 1,5 -60733 -60762 -60758 1,3 -60748 -60740 -60696 1,1 -60730 -  
60682 -60588 Таблица 2 - Заряды на атомах конечных моделей сформированных  
карбкатионов Атом Заряды на атомах сформированного карбкатиона после  
атаки протона H1 α -углеродного атома бутен-1 (C2) после атаки протона H1 β  
-углеродного атома бутен-1 (C3) C(1) H(2) C(3) C(4) C(5) H(6) C(7) H(8) H(9) H(10)  
H(11) H(12) H(13) +0,52 +0,11 -0,16 +0,11 +0,11 +0,10 +0,02 +0,04 +0,07 -0,00  
+0,06 -0,00 +0,03 -0,09 +0,07 +0,43 +0,12 +0,12 +0,11 -0,13 +0,09 +0,11 +0,04  
+0,06 +0,03 +0,03