

Известно, что 2-метилбутена-2 является классическим β -олефином и олигомеризуется в присутствии TiCl_4 в растворе дихлорэтан, при -178°C [1] при этом необходимы очень высокие концентрации катализатора и получаются только растворимые в метаноле продукты (смесь димеров плюс олигомеры с СП – степень полимеризации до 5) [1-2]. Другая информация по исследованию механизма получения полимера из 2-метилбутена-2 практически отсутствует. Исследование механизма протонирования 2-метилбутена-2 является первым шагом в изучении механизма элементарного акта инициирования катионной олигомеризации этого мономера. В связи с этим, цель настоящей работы – исследование механизма протонирования 2-метилбутена-2 квантово-химическим методом DFT-PBE0/3-21g и энергетики этой реакции. Методическая часть. Для изучения механизма протонирования был выбран классический квантовохимический метод DFT-PBE0/3-21g с оптимизацией геометрии по всем параметрам градиентным методом, встроенным в PC GAMESS [3]. Расчеты выполнялись в приближении изолированной молекулы в газовой фазе. В системе $\text{H}^+ \dots \text{C}_5\text{H}_{10}$ (2-метилбутен-2) 16 атома, $M=2S+1=1$ (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 2-метилбутена-2 выполнялся расчет потенциальной энергии взаимодействия протона с 2-метилбутиеном-2 следующим образом. В качестве координат реакции были выбраны расстояния от протона H_1 до C_2 (RH1C2) и от H_1 до C_3 (RH1C3). Исходные значения RH1C2 и RH1C3 принимались равными 0,31 нм. Далее, меняя значения RH1C2 с шагом 0,01 нм выполнялся квантово-химический расчет молекулярной системы изменяя значения RH1C3 с таким же шагом 0,01 нм. По полученным данным значений энергий вдоль координат реакции строилась эквипотенциальная поверхность взаимодействий протона 2-метилбутиеном-2 (см. рис. 4.) . Исходная модель атаки протона молекулы 2-метилбутена-2 показана на рис. 1. Рис. 1 - Исходная модель атаки протона молекулы 2-метилбутена-2 Для визуального представления моделей молекул использовалась известная программа MacMolPlt [4]. Результаты расчетов. Значения энергий молекулярной системы $\text{H}^+ \dots \text{C}_5\text{H}_{10}$ вдоль координат реакций RH1C2 и RH1C3 показаны в таблице 1. Конечная структура сформированного карбокатиона после атаки протона H_1 α -углеродного атома 2-метилбутена-2 (C_2) и разрыва двойной связи 2-метилбутена-2 представлена на рис. 2. Конечная структура сформированного карбокатиона после атаки протона H_1 β -углеродного атома 2-метилбутена-2 (C_3) и разрыва двойной связи $\text{C}_2 = \text{C}_3$ показана на рис. 3. Заряды на атомах конечных моделей сформированных карбокатионов представлены в табл. 2. Изменение общей энергии при протонизации 2-метилбутена-2 показано в табл. 1, из которой видно, что на всем пути движения протона (инициирующая частица) H^+ вдоль координат реакции RH1C2 и RH1C3 отрицательные значения общей энергии системы $\text{H}^+ \dots \text{C}_5\text{H}_{10}$

(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 2-метилбутена-2. Однако, конечная структура атаки протона α -углеродного атома на 44 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 459 кДж/моль, а при атаке на β -углеродный атом равен 415 кДж/моль. Рис. 2 - Конечная структура сформированного карбкатиона после атаки протона H1 α -углеродного атома 2-метилбутена-2 (C2) Рис. 3 - Конечная структура сформированного карбкатиона после атаки протона H1 β -углеродного атома 2-метилбутена-2 (C3) Более того, Используя методику теоретической оценки кислотной силы Н-кислот [5-6], которую неоднократно применялись, например, в работах через расчет q_{maxH^+} максимального заряда на атоме водорода методами AB INITIO [7-11] и MNDO [12-14], но через расчет q_{maxH^+} по формуле полученной авторами $pK_a = 51,52 - 103,867q_{\text{maxH}^+}$ для метода DFT, определяем $pK_a = 15$ ($q_{\text{maxH}^+} = +0.35$ - максимальный заряд на атоме водорода сформированного карбкатиона после атаки протона H1 α -углеродного атома, pK_a - универсальный показатель кислотности), находим значение кислотной силы сформированных карбкатионов, равное $pK_a = 15$. Рис. 4 - Потенциальная поверхность энергий взаимодействий протона с 2-метилбутеном-2 Таблица 1 - Значения энергий молекулярной системы $H^+ \dots C_5H_{10}$ - E_0 (в кДж/моль) вдоль координат реакции $RH1C2$ и $RH1C3$ (в А)(представлена только часть данных) $RH1C3$ $RH1C2$ 3,1 2,9 2,7 2,5 3,1 -512857 -512872 -512891 -512914 2,9 -512865 -512883 -512904 -512928 2,7 -512875 -512894 -512917 -512943 2,5 -512886 -512909 -512933 -512959 2,3 -512899 -512925 -512951 -512977 2,1 -512914 -512949 -512977 -513004 1,9 -512933 -512975 -513009 -513038 1,7 -512951 -513012 -513051 -513082 1,5 -512959 -513043 -513104 -513135 1,3 -512967 -513051 -513135 -513198 1,1 -512954 -513020 -513106 -513193 $RH1C3$ $RH1C2$ 2,3 2,1 1,9 1,7 3,1 -512941 -512970 -512998 -513020 2,9 -512956 -512993 -513035 -513075 2,7 -512972 -513012 -513059 -513111 2,5 -512991 -513027 -513075 -513132 2,3 -513009 -513046 -513090 -513148 2,1 -513033 -513067 -513109 -513161 1,9 -513064 -513093 -513130 -513174 1,7 -513106 -513132 -513159 -513193 1,5 -513159 -513180 -513198 -513216 1,3 -513222 -513230 -513240 -513245 1,1 -513253 -513272 -513256 -513248 $RH1C3$ $RH1C2$ 1,5 1,3 1,1 3,1 -513030 -513038 -513020 2,9 -513106 -513119 -513090 2,7 -513164 -513195 -513172 2,5 -513195 -513248 -513248 2,3 -513214 -513277 -513300 2,1 -513222 -513285 -513316 1,9 -513227 -513285 -513314 1,7 -513232 -513277 -513295 1,5 -513243 -513266 -513269 1,3 -513250 -513256 -513235 1,1 -513235 -513216 -513172 Кроме того, 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 2-метилбутена-2

свидетельствует о том, что механизм протонирования катионной олигомеризации 2-метилбутена-2 идет по классической схеме присоединения протона к двойной связи мономера. Таким образом, нами впервые изучен механизм протонирования 2-метилбутена-2 квантово-химическим методом DFT-PBE0/3-21g. 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. Таблица 2 - Заряды на атомах конечных моделей сформированных карбкатионов

Атом	Заряды на атомах сформированного карбкатиона после атаки протона Н1 α -углеродного атома 2-метилбутен-2 (C2)	Заряды на атомах сформированного карбкатиона после атаки протона Н1 β -углеродного атома 2-метилбутен-2 (C3)
Н(1)	+0,34	+0,34
С(2)	-0,56	+0,26
С(3)	+0,19	+0,26
С(4)	-0,71	+0,29
С(5)	-0,72	+0,34
С(6)	-0,65	+0,01
Н(7)	+0,35	-0,42
Н(8)	+0,34	-0,66
Н(9)	+0,30	-0,62
Н(10)	+0,33	-0,73
Н(11)	+0,34	+0,35
Н(12)	+0,34	+0,34
Н(13)	+0,30	+0,30
Н(14)	+0,30	+0,29
Н(15)	+0,30	+0,28
Н(16)	+0,30	+0,25
С(17)	+0,30	+0,30
С(18)	+0,33	+0,33
С(19)	+0,34	+0,34