



УДК 547.3:544.183.26
ББК 24.5я7

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ПРОТОНИРОВАНИЯ 2-МЕТИЛГЕКСЕНА-1 МЕТОДОМ MNDO

В.А. Бабкин, Д.С. Андреев, В.Т. Фомичев

В статье представлен впервые исследованный механизм протонирования 2-метилгексена-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. Рассчитаны значения выигрыша энергии в результате реакции при атаке α -углеродного атома и сродство протона к 2-метилгексену-1.

Ключевые слова: квантово-химический расчет, газовая фаза, метод MNDO, 2-метилгексен-1, механизм протонирования.

Согласно современным представлениям о механизме инициирования катионной полимеризации 2-метилгексена-1 истинным катализатором этой реакции является аквакомплекс кислоты Льюиса типа $AlCl_3 \times H_2O$, $AlCl_2C_2H_5 \times H_2O$, $BF_3 \times H_2O$ и др. (то есть примеси воды в системе есть всегда), из которых за счет сложных согласованных взаимодействий формируется инициирующая частица H^{δ} . Эта частица в свою очередь, в соответствии с правилом Марковникова, атакует наиболее гидрогенизированный атом углерода C_{α} [1–3]. Изучение механизма протонирования 2-метилгексена-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 2-метилгексена-1 классическим методом MNDO.

Методическая часть

Для изучения механизма протонирования был выбран классический квантово-химический метод MNDO с оптимизацией геометрии по всем параметрам градиентным методом встроенным в PC GAMESS [5]. Расчеты вы-

полнялись в приближении изолированной молекулы в газовой фазе. В системе $H^+ \dots C_7H_{14}$ (2-метилгексен-1) 22 атома, $M = 2S + 1 = 1$ [где S – суммарный спин всех электронов изучаемой системы – равен нулю (все электроны спарены), M – мультиплетность], общий заряд молекулярной системы $\sum q_c = 1$.

Для изучения механизма протонирования 2-метилгексена-1 выполнялся расчет потенциальной энергии взаимодействия протона с 2-метилгексеном-1 следующим образом. В качестве координат реакции были выбраны расстояния от протона H_1 до C_2 (R_1) и от H_1 до C_3 (R_2). Исходные значения R_1 и R_2 принимались равными 0,31 нм. Далее при изменении значения R_1 с шагом 0,02 нм выполнялся квантово-химический расчет молекулярной системы, изменяя значения R_2 с таким же шагом 0,02 нм. По полученным данным значений энергий вдоль координат реакции строилась эквипотенциальная поверхность взаимодействий протона с 2-метилгексеном-1. Исходная модель атаки протона молекулы 2-метилгексена-1 показана на рисунке 1. Сродство протона к 2-метилгексену-1 при этом рассчитывалось по формуле

$$E_{\text{сп}} = E_0(H^+ \dots C_7H_{14}) - (E_0(H^+) + E_0(C_7H_{14})). \quad (1)$$

Для визуального представления моделей молекул использовалась известная программа MacMolPlt [7].

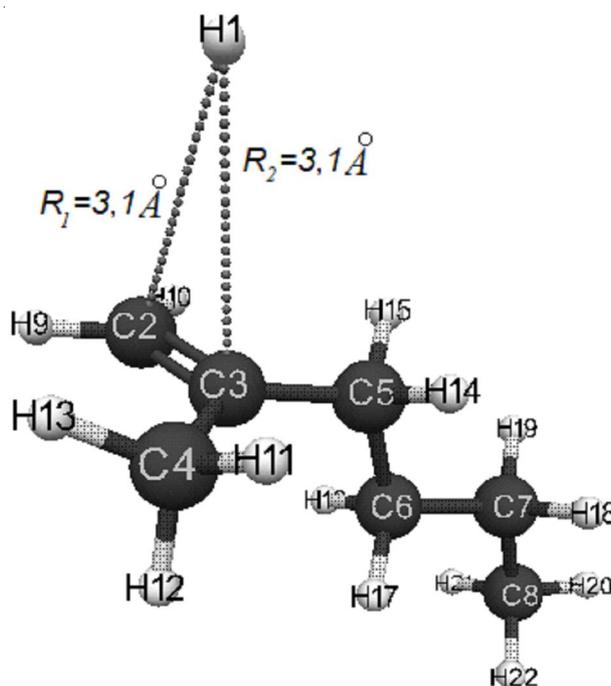


Рис. 1. Исходная модель атаки протоном молекулы 2-метилгексена-1

Результаты расчетов

Значения энергий молекулярной системы $H^+ \dots C_7H_{14}$ вдоль координат реакций R_1 и R_2 показаны в таблице 1. Конечная структура сформированного карбокатиона после атаки протона H_1 α -углеродного атома 2-метилгексена-1 (C_2) и разрыва двойной связи $C_2 = C_3$ представлена на рисунке 2. Конечная структура сформированного карбокатиона после атаки протона H_1 β -углеродного атома 2-метилгексена-1 (C_3) и разрыва двойной связи $C_2 = C_3$ показана на рисунке 3. Заряды на атомах конечных моделей сформированных карбокатионов представлены в таблице 2. Изменение общей энергии при протонизации 2-метилгексена-1 показано в таблице 1, из которой видно что на всем пути движения протона (инициирующая частица) $H^{+\delta}$ вдоль координат реакции R_1 и R_2 отрицательные значения общей энергии системы $H^+ \dots C_7H_{14}$ (E_0) неуклонно возрастает вплоть до полного формирования карбокатиона и носит безбарьерный характер как при атаке α - и β -углеродного атома 2-метилгексена-1. Однако конечная структура атаки протона α -углеродного атома на 96 кДж/моль энергетически выгоднее, чем конечная структу-

ра 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 506 кДж/моль, а при атаке β -углеродного атома равен 410 кДж/моль. Значение сродства протона к 2-метилгексену-1, вычисленное по формуле (1), $E_{cp} = 566$ кДж/моль. Кроме того, анализ результатов квантово-химических расчетов и изменение длин связей и валентных углов вдоль координаты реакции в обоих случаях при атаке протона α - и β -углеродных атомов 2-метилгексена-1 свидетельствуют о том, что механизм протонирования катионной полимеризации 2-метилгексена-1 идет по классической схеме присоединения протона к двойной связи мономера.

Таким образом, нами впервые изучен механизм протонирования 2-метилгексена-1 квантово-химическим методом MNDO. Показано, что 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 1

Значения энергий молекулярной системы $H^+ \dots C_7H_{14} - E_0$ (кДж/моль)
вдоль координат реакции R_1 и R_2 (ангстрем)

R_2	R_1										
	3,1	2,9	2,7	2,5	2,3	2,1	1,9	1,7	1,5	1,3	1,1
3,1	-105647	-105657	-105670	-105690	-105717	-105753	-105792	-105824	-105837	-105847	-105826
2,9	-105653	-105662	-105676	-105696	-105725	-105765	-105817	-105878	-105929	-105951	-105911
2,7	-105660	-105670	-105683	-105702	-105731	-105773	-105831	-105905	-105985	-106040	-106013
2,5	-105671	-105682	-105695	-105713	-105740	-105780	-105839	-105918	-106010	-106091	-106101
2,3	-105686	-105699	-105713	-105730	-105754	-105791	-105846	-105923	-106019	-106111	-106147
2,1	-105706	-105725	-105741	-105757	-105778	-105810	-105858	-105927	-106018	-106111	-106153
1,9	-105957	-105760	-105782	-105799	-105816	-105841	-105879	-105936	-106014	-106098	-106139
1,7	-105855	-105798	-105836	-105858	-105874	-105891	-105916	-105956	-106014	-106078	-106106
1,5	-105683	-105821	-105891	-105929	-105948	-105960	-105972	-105990	-106021	-106056	-106057
1,3	-105476	-105816	-105919	-105988	-106019	-106031	-106032	-106031	-106030	-106026	-105987
1,1	-106108	-105771	-105870	-105972	-106036	-106057	-106053	-106035	-106007	-105962	-105873

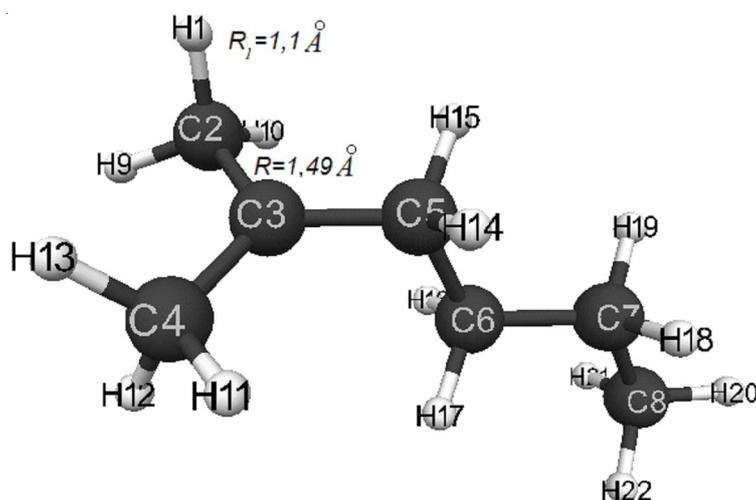


Рис. 2. Конечная структура сформированного карбокатиона после атаки протона H_1 α -углеродного атома 2-метилгексена-1 (C_2)

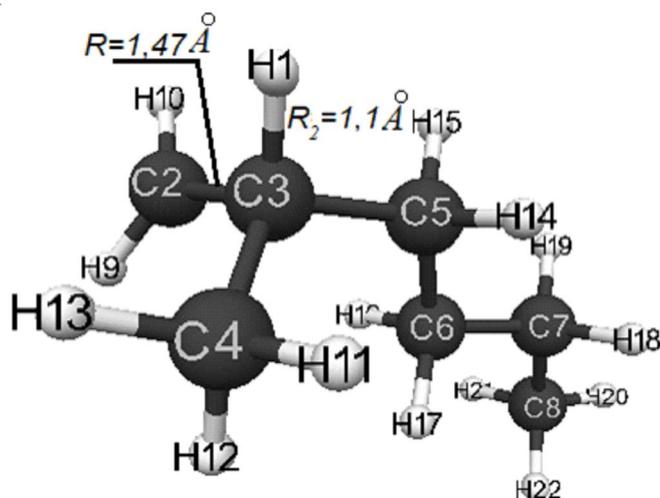


Рис. 3. Конечная структура сформированного карбокатиона после атаки протона H_{15} β -углеродного атома 2-метилгексена-1 (C_3)

Заряды на атомах конечных моделей сформированных карбкатионов

Атом	Заряды на атомах сформированного карбкатиона	
	после атаки протона Н ₁ α-углеродного атома 2-метилгексена-1 (С ₂)	после атаки протона Н ₁ β-углеродного атома 2-метилгексена-1 (С ₃)
H(1)	+0,10	+0,11
C(2)	-0,06	+0,52
C(3)	+0,37	-0,19
C(4)	-0,07	+0,03
C(5)	-0,10	+0,03
C(6)	+0,02	-0,03
C(7)	-0,02	-0,02
C(8)	+0,02	+0,03
H(9)	+0,08	+0,11
H(10)	+0,09	+0,10
H(11)	+0,07	+0,05
H(12)	+0,10	+0,03
H(13)	+0,09	+0,03
H(14)	+0,09	+0,07
H(15)	+0,08	+0,03
H(16)	+0,03	-0,01
H(17)	+0,03	+0,03
H(18)	+0,02	+0,02
H(19)	+0,02	+0,02
H(20)	+0,02	+0,02
H(21)	+0,01	0,00
H(22)	+0,01	+0,01

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бабкин, В. А. Квантово-химический аспект катионной полимеризации олефинов / В. А. Бабкин, Г. Е. Заиков, К. С. Минскер. – Уфа : Гилем, 1996. – 182 с.
 2. Кеннеди, Дж. Катионная полимеризация олефинов / Дж. Кеннеди. – М. : Мир, 1978. – 431 с.

3. Сангалов, Ю. А. Полимеры и сополимеры 2-метилгексена-1 / Ю. А. Сангалов, К. С. Минскер. – Уфа : Гилем, 2001. – 381 с.
 4. Bode, B. M. MacMolPlt: A Graphical User Interface for GAMESS / B. M. Bode, M. S. Gordon. // J. Mol. Graphics Mod. – 1998. – № 6. – P. 133–138.
 5. Shmidt, M. W. General Atomic and Molecular Electronic Structure Systems / M. W. Shmidt [et al.] // J. Comput. Chem. – 1993. – № 14. – P. 1347–1363.

QUANTUM AND CHEMICAL RESEARCH OF THE MECHANISM OF PROTONING 2-METILGEKSENA-1 MNDO METHOD

V.A. Babkin, D.S. Andreev, V.T. Fomitchyov

For the first time it is researched of classical quantum chemical method MNDO of modeling mechanism protonizataion of 2-methylhexene-1 – monomer of cationic polymerization. Reaction exothermic and carry without a barrier character. The values of the energy gain in result of reaction and of affinity proton to 2-methylhexene-1 was theoretical estimation.

Key words: *quantum chemical, gas phase, method MNDO, 2-methylhexene-1, mechanism of protonizataion.*