

УДК 547.715.315.5 : 547.25.097.3

*В.А. Бабкин¹, Д.С. Андреев¹, А.В. Игнатов¹,
А.И. Рахимов², Е.С. Титова², О.С. Рахимова³, В.Т. Фомищев².*

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА
ИНИЦИИРОВАНИЯ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ИЗООЛЕФИНА 2-МЕТИЛБУТЕНА-1 В ПРИСУТСТВИИ
АКВАКОМПЛЕКСА ФТОРИДА БОРА**

¹Себряковский филиал Волгоградского государственного технического университета, 403343 [Волгоградская область, Михайловка, 2-й микрорайон, улица Свердлова, 2](#)
e-mail: babkin_v.a@mail.ru

²Волгоградский государственный технический университет, 400131, Волгоград, пр. Ленина, 28 e-mail: organic@vstu.ru

³ Волгоградский государственный университет, 400062, Волгоград, пр-т Университетский, 100

Аннотация: Впервые выполнено квантово-химическое изучение механизма инициирования катионной полимеризации 2-метилбутена-1 в присутствии аквакомплекса фторида бора классическим методом ab initio в базисе 6-311G** с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом при атаках иницирующей частицы на α - и β -углеродные атомы мономера. Показано, что эти реакции носят барьерный характер и экзотермичны. Энергетический барьер при атаке иницирующей частицы на α -углеродный атом изоолефина составляет 147 кДж/моль, а тепловой эффект реакции составляет 42 кДж/моль, а на β -углеродный атом – 186 кДж/моль и 32 кДж/моль соответственно. Реакция инициирования по правилу Марковникова (атака на α - углеродный атом изоолефина) на 39 кДж/моль энергетически выгодна.

Ключевые слова: изоолефин, 2-метилбутен-1, фторид бора, механизм инициирования, метод ab initio, энергетический барьер, тепловой эффект реакции.

Введение.

Аквакомплексы фторида бора являются классическими катализаторами катионной полимеризации олефинов [1]. Механизмы элементарных актов (инициирование и рост) в присутствии этих катализаторов до настоящего времени были изучены только для этилена, пропилена и изобутилена [2]. Для других олефинов (линейных, разветвлённых, изоолефинов, стиролов и т.д.) эти механизмы до сих пор не изучены. Если полимеризацию изобутилена исследуют и используют на практике весьма интенсивно, то о полимеризационном поведении других замещённых этиленов информации очень мало. Например, первые экспериментальные данные по полимеризации 2-метилбутен-1 были получены ещё в 1934 году [3]. Ола и другие [4] сообщили об образовании жидких полимеров при контакте этого олефина с различными комплексами типа HF-BF₃, DF-BF₃, RF-BF₃ и др. (где R – изопропил, трет-бутил, циклогексил) при -80°C. Использование в качестве катализатора аквакомплекса фторида бора может способствовать увеличению селективности полимеризационных процессов и уменьшению тепловых эффектов, в связи

с тем, что кислотная сила этих комплексов меньше, например, кислотной силы HF-BF_3 . Это важно знать при разработке новых технологических процессов полимеризации 2-метилбутен-1. Однако, до сих пор механизмы элементарных актов этого изоолефина и, в частности, механизма инициирования как стадии, на которой можно управлять процессом полимеризации, не исследованы. В связи с этим, целью настоящей работы является исследование механизма стадии инициирования приполимеризации 2-метилбутена-1 в присутствии аквакомплекса фторида бора.

Методическая часть

Изучался механизм инициирования катионной полимеризации 2-метилбутена-1 в присутствии аквакомплекса $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ через построение потенциальной поверхности взаимодействия катализатора с мономером классическим квантовохимическим методом АВ INITIO с оптимизацией геометрии по всем параметрам градиентным методом, встроенным в Firefly [5], который частично основан на исходном коде GAMESS (US) [6]. Этот метод специально параметризован для наилучшего воспроизведения энергетических характеристик молекулярных систем [7]. Расчеты выполнялись в приближении изолированной молекулы в газовой фазе в рамках молекулярной модели. Механизм инициирования 2-метилбутена-1 в присутствии аквакомплекса фторида бора выполнялся по методике, достаточно подробно описанной в работе [8]. В качестве координат реакции были выбраны длины связей исследуемой молекулярной системы $\text{R}_{\text{C}_2\text{H}_{16}}$ и $\text{R}_{\text{C}_1\text{F}_{17}}$ (см. рис. 1). Для визуального представления молекулы использовалась программа MacMolPlt [9].

Обсуждение результатов

Информация о механизмах инициирования 2-метилбутена-1 в присутствии аквакомплекса $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на α - и β -углеродный атом представлены на рис. 1-10. На рис. 1 показана исходная модель взаимодействия изоолефина 2-метилбутен-1 с комплексным катализатором $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при атаке иницирующей частицы (протона H_{16}) мономера. На рис. 2 представлено геометрическое и электронное строение активного центра при атаке мономера катионной полимеризации 2-метилбутен-1 комплексным катализатором $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на α -углеродный атом изоолефина. На рис. 3. показана поверхность взаимодействия изоолефина 2-метилбутен-1 с комплексным катализатором $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при атаке иницирующей частицей (протона H_{16}) на α -углеродный атом мономера. На рис. 4. иллюстрируется энергетический профиль реакции взаимодействия изоолефина 2-метилбутен-1 с комплексным катализатором $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при атаке иницирующей частицей (протона H_{16}) на α -углеродный атом мономера. На рис. 5 проиллюстрирован график изменения зарядов на атомах молекулярной системы при взаимодействии комплексного катализатора $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с олефином 2-метилбутен-1 вдоль пути реакции $\text{R}_{\text{H}_{16}\text{C}_1}$ (кДж/моль) при атаке иницирующей частицей (протона H_{16}) на α -углеродный атом мономера. На рис. 6. приведена исходная модель взаимодействия изоолефина 2-метилбутен-1 с комплексным катализатором $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при атаке иницирующей частицы (протона H_{16}) мономера. На рис. 7 – геометрическое и электронное строение активного центра при атаке мономера катионной полимеризации 2-метилбутен-1 комплексным катализатором $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на β -углеродный атом изоолефина. На рис. 8 видна поверхность взаимодействия изоолефина 2-

метилбутен-1 с комплексным катализатором $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при атаке иницирующей частицей (протона H_{16}) на β -углеродный атом мономера. На рис. 9 – энергетический профиль реакции взаимодействия изоолефина 2-метилбутен-1 с комплексным катализатором $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при атаке иницирующей частицей (протона H_{16}) на β -углеродный атом мономера. На рис. 10 проиллюстрирован график изменения зарядов на атомах молекулярной системы при взаимодействии комплексного катализатора $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с олефином 2-метилбутен-1 вдоль пути реакции $R_{\text{H}_{16}\text{C}_2}$ (кДж/моль) при атаке иницирующей частицей (протона H_{16}) на β -углеродный атом мономера. Процесс взаимодействия изучаемого изоолефина 2-метилбутен-1 с комплексным катализатором $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при атаке протоном α -углеродного атома мономера можно условно разбить на 3 стадии (аналогично [10]): первая – стадия координации, вторая – стадия разрыва π -связи мономера и третья – формирование активного центра (АЦ). На стадии координации (координаты реакции $R_{\text{H}_{16}\text{C}_1}$ и $R_{\text{O}_{17}\text{C}_2}$ изменяются в пределах от 3,1 до 1,4 и от 3,5 до 2,3 нм). На этой стадии происходит взаимная ориентация катализатора и изоолефина, и вычисляется угол атаки иницирующей частицы H_{16}^+ α -углеродного атома. На стадии разрыва π -связи координаты реакции $R_{\text{H}_{16}\text{C}_1}$ и $R_{\text{F}_{17}\text{C}_2}$ изменяются в пределах от 1,4 до 1,3 и от 2,3 до 1,9 нм соответственно. На третьей стадии координаты реакции $R_{\text{H}_{16}\text{C}_1}$ и $R_{\text{F}_{17}\text{C}_2}$ изменяются в пределах от 1,3 до 1,1 и от 1,9 до 1,5 нм соответственно, происходит формирование активного центра, представляющего собой поляризованный интермедиат – $[\text{BF}_3 \cdot \text{OH}]^{-\delta} - \text{C}_{(2)}^{+\delta} [\text{CH}^{+\delta}\text{H}_2\text{H}_3\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_5]$. На стадии координации до 8-9 ступени взаимодействия приближение мономера к катализатору энергетически выгодно. Как видно на рис. 4, это характеризуется минимумом энергии всей молекулярной системы (E_0) на этой стадии координации. Начиная с 10-й по 20-ю стадии значение E_0 только возрастает, а начиная с 21-й стадии начинает резко уменьшаться, что характеризуется энергетическим барьером этой реакции 147 кДж/моль (см. рис. 4). Уменьшение общей энергии системы напрямую связано с началом взаимодействия иницирующей частицы $\text{H}^{+\delta}$ с α -углеродным атомом изоолефина и разрывом π -связи. На третьей стадии взаимодействия общая энергия всей молекулярной системы достигает своего минимума, что свидетельствует о полном формировании активного центра. Кроме того, из рис. 4 видно, что реакция экзотермична и её тепловой эффект равен 42 кДж/моль.

При атаке иницирующей частицы α -углеродного атома изоолефина 2-метилбутен-1 заряд на атоме водорода H_{16} изменяется в пределах вдоль координат реакции от 0,3 до 0,36. Заряд на атоме C_1 (α -углеродный атом изоолефина) изменяется незначительно в процессе изучаемой реакции, начиная от -0,28 на стадии координации и заканчивая -0,3, достигая своего максимального значения на стадии разрыва π -связи. Заряд на атоме C_2 также претерпевает весьма интересные изменения на стадии координации. На этой стадии он отрицательный, и изменяется в пределах от -0,153 до -0,35. Заряд на атоме кислорода O_{17} в процессе реакции менялся в пределах от -0,466 до -0,594. Остальные заряды в процессе реакции менялись незначительно. В связи с этим мы рассмотрели только изменения зарядов на атомах, которые непосредственно участвовали в реакции иницирования 2-метилбутена-1 в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Очевидно, что механизм иницирования катионной полимеризации изучаемого мономера в присутствии аквакомплекса фторида бора носит черты кооперативных (согласованных) взаимодействий, то есть, в процессе реакции одновременно происходит

разрыв двух связей – $R_{H16-O17}$ и R_{C1-C2} (превращение π -связи олефина в σ) и формирование новых связей – R_{H16-C1} и R_{O17-C2} .

Процесс взаимодействия изоолефина 2-метилбутен-1 с комплексным катализатором $BF_3 \cdot H_2O$ при атаке протоном β -углеродного атома мономера можно аналогично атаке протоном на α -углеродный атом также условно разбить на 3 стадии: первая – стадия координации, вторая – стадия разрыва π -связи мономера и третья – формирование активного центра (АЦ).

В этом случае на 22 стадии координаты реакции R_{C1-O17} и R_{C2-H16} изменяются в пределах от 3,1 до 1,4 и от 3,5 до 2,2 нм соответственно. На этой стадии происходит взаимная ориентация комплексного катализатора фторида бора–вода и изоолефина, и вычисляется угол атаки иницирующей частицы H_{16+} β -углеродного атома. Координаты реакции R_{C2-H16} уменьшаются от 1,4 до 1,1, а R_{F17-C2} – от 2,2 до 1,6 нм. На третьей стадии происходит формирование активного центра, представляющего собой поляризованный интермедиат – $[BF_3 \cdot OH]^{-\delta} C_{(1)}^{+\delta} [CH^{+\delta}H_2H_3CH_3C_2H_5]$. На стадии координации до 8-9 ступени взаимодействия приближение мономера к катализатору энергетически выгодно (рис. 9). Энергетический профиль реакции взаимодействия изоолефина 2-метилбутен-1 с комплексным катализатором $BF_3 \cdot OH$ при атаке иницирующей частицей $H_{(16)}^{+\delta}$ характеризуется минимумом энергии всей молекулярной системы (E_0) на этой стадии координации. Начиная с 10-й стадии по 20-ю стадии значение E_0 только возрастает, а начиная с 21-й стадии по 24-ю начинает уменьшаться, что характеризуется энергетическим барьером этой реакции 186 кДж/моль (рис. 9). Уменьшение общей энергии системы, как и в случае атаки на α -углеродный атом, связано с началом взаимодействия иницирующей частицы $H_{(16)}^{+\delta}$ с β -углеродным атомом изоолефина и разрывом π -связи. На третьей стадии взаимодействия общая энергия достигает своего минимума, что свидетельствует о полном формировании активного центра. Кроме того, из рис. 9 видно, что реакция экзотермична и её тепловой эффект равен 32 кДж/моль. При атаке иницирующей частицы β -углеродного атома изоолефина 2-метилбутен-1 заряд на атоме водорода $H_{(16)}$ изменяется в пределах вдоль координат реакции от +0,31 до +0,367. Отрицательный заряд на атоме $C_{(1)}$ (β -углеродный атом изоолефина) с -0,3 увеличился до -0,07 на стадии координации, и, как только начинается разрыв π -связи изоолефинов (20-я стадия), он резко становится положительным +0,2, а затем уменьшается +0,124. Заряд на атоме $C_{(2)}$ возрастает по модулю от -0,153 до -0,35, достигая максимального значения в момент разрыва π -связи, и далее меняется в пределах -0,3-0,24. Заряд на атоме кислорода $O_{(17)}$ меняется незначительно, в пределах от -0,45 (на стадии координации) до -0,47, максимального значения (-0,59) достигает на стадии АЦ. Остальные заряды в процессе реакции менялись незначительно. Очевидно, что и при атаке на β -углеродный атом механизм иницирования такой же, как и при атаке на α -углеродный атом, то есть, в процессе реакции одновременно происходит разрыв двух связей – $R_{H16-O17}$ и R_{C1-C2} (превращение π -связи олефина в σ) и формирование новых связей – R_{O17-C1} и R_{H16-C2} .

Таким образом, нами впервые выполнен квантово-химический расчёт механизма иницирования катионной полимеризации изоолефина 2-метилбутен-1 в присутствии комплексного катализатора фторид бора - вода классическим методом *ab initio* HF/6-311G** с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным

методом на каждом шаге взаимодействия при атаках иницирующей частицы на α - и β -углеродные атомы мономера. Установлено, что эти реакции носят барьерный характер и экзотермичны. Энергетический барьер при атаке иницирующей частицы на α -углеродный атом изоолефина – 147 кДж/моль, тепловой эффект реакции равен - 42 кДж/моль, а на β -углеродный атом – 186 кДж/моль и 32 кДж/моль соответственно. Реакция инициирования по правилу Марковникова (атака на α -углеродный атом изоолефина) на 39 кДж/моль энергетически выгодна.

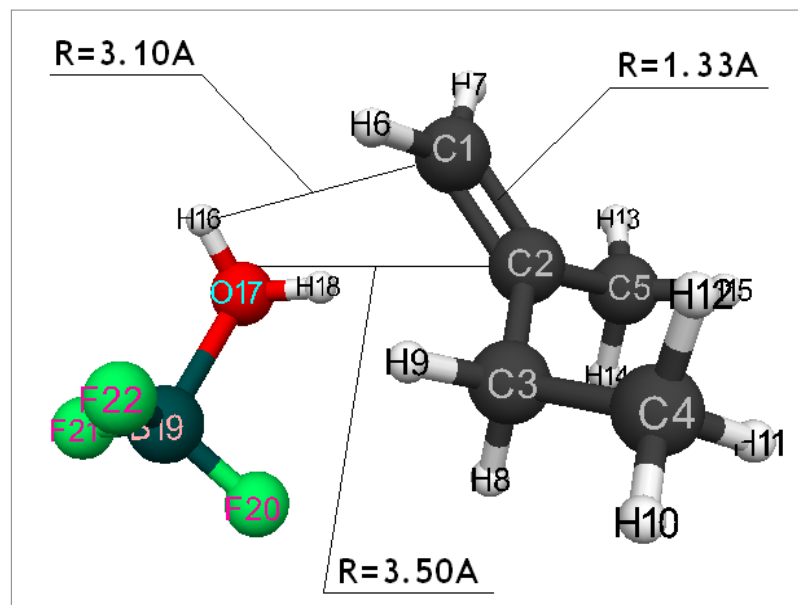


Рис. 1. Исходная модель взаимодействия 2-метилбутена-1 с аквакомплексом $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при атаке иницирующей частицы (протона H_{16}) мономера на α -углеродный атом изоолефина.

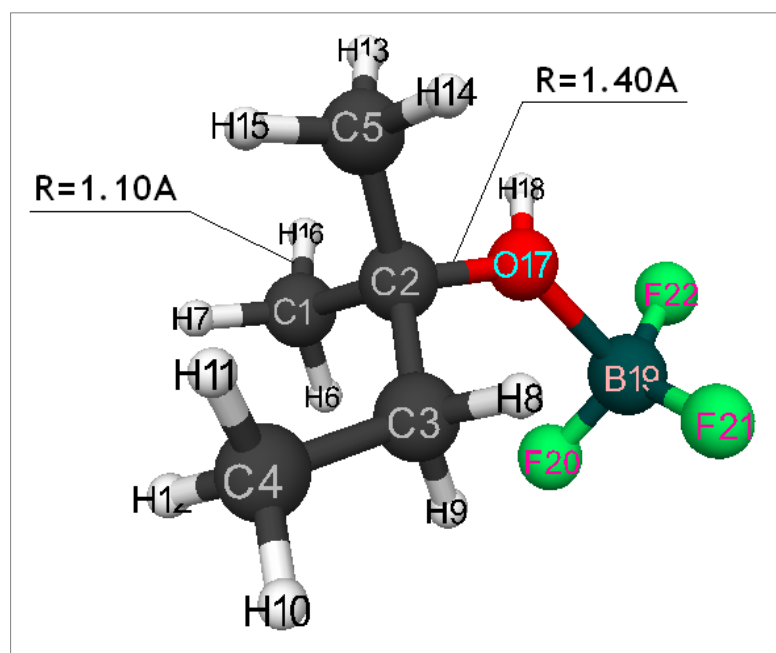


Рис. 2. Геометрическое и электронное строение активного центра при атаке мономера катионной полимеризации 2-метилбутена-1 аквакомплексом $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ на α -углеродный атом изоолефина.

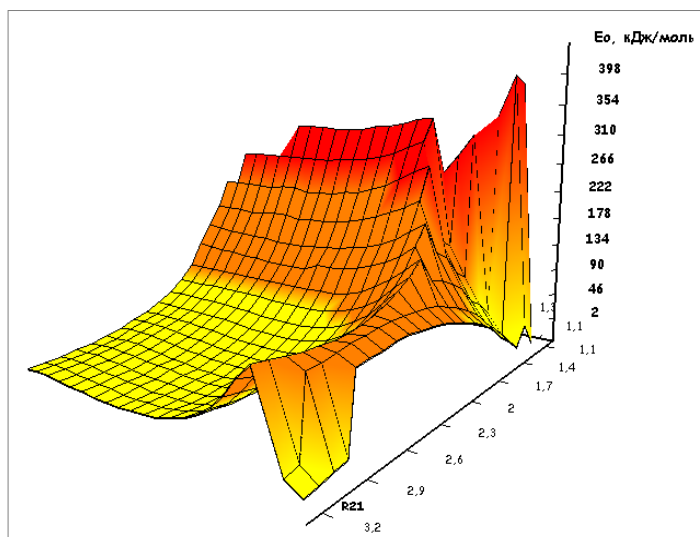


Рис. 3. Поверхность взаимодействия 2-метилбутена-1 с аквакомплексом $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ при атаке иницирующей частицей (протона H_{16}) на α -углеродный атом мономера

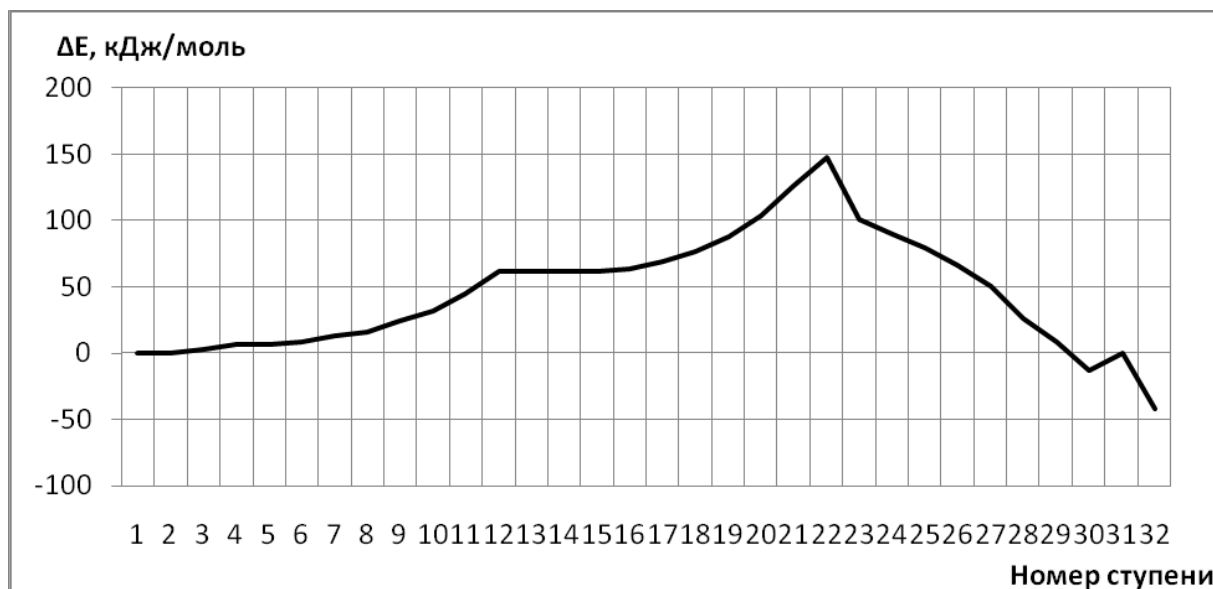


Рис. 4. Энергетический профиль реакции взаимодействия 2-метилбутена-1 с аквакомплексом $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ при атаке иницирующей частицей (протона H_{16}) на α -углеродный атом мономера.

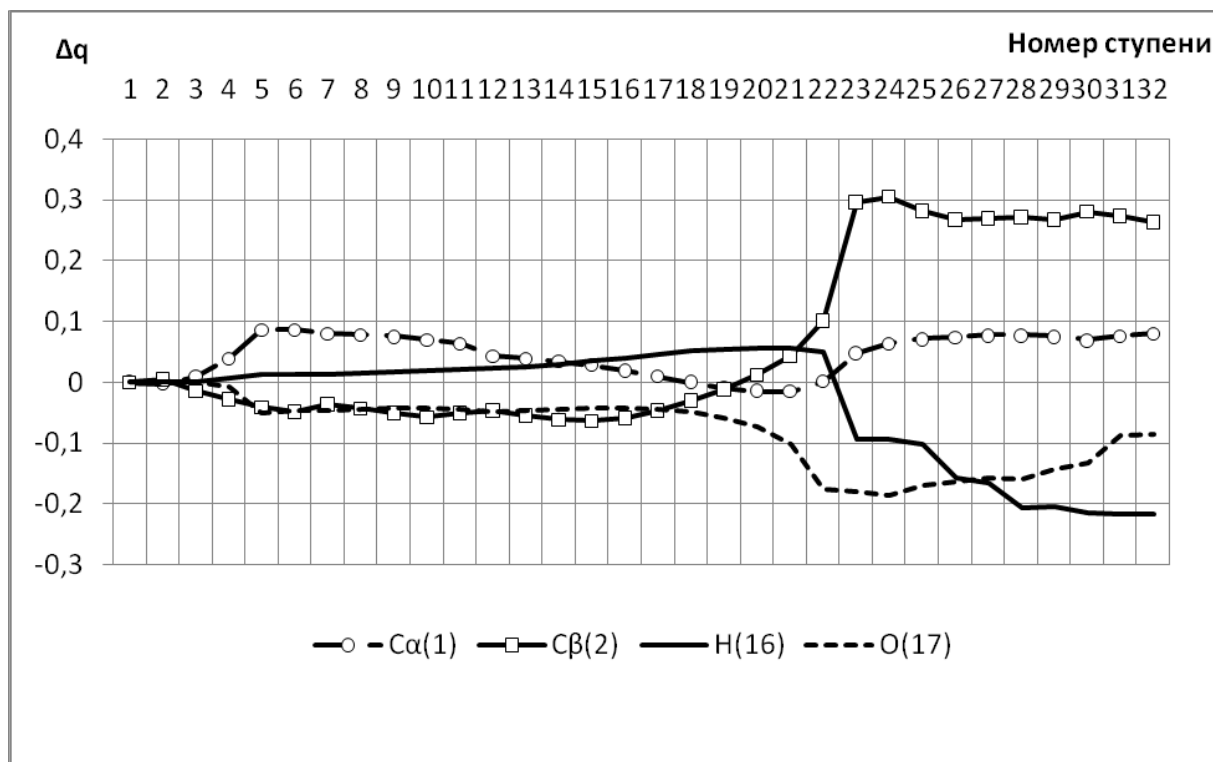


Рис. 5. График изменения зарядов на атомах молекулярной системы при взаимодействии аквакомплекса $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 2-метилбутеном-1 вдоль пути реакции $R_{\text{H}16\text{C}1}$ (кДж/моль) при атаке иницирующей частицей (протона H_{16}) на α -углеродный атом мономера.

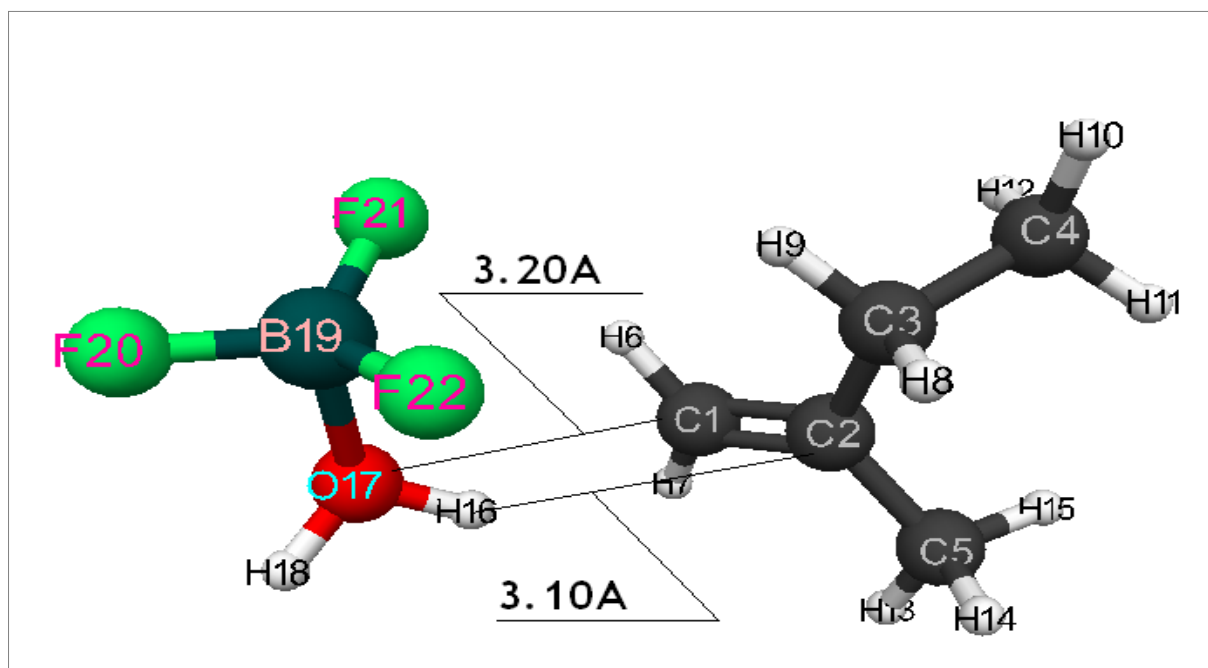


Рис. 6. Исходная модель взаимодействия 2-метилбутена-1 с аквакомплексом $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ при атаке иницирующей частицы (протона H_{16}) на β -углеродный атом изоолефина.

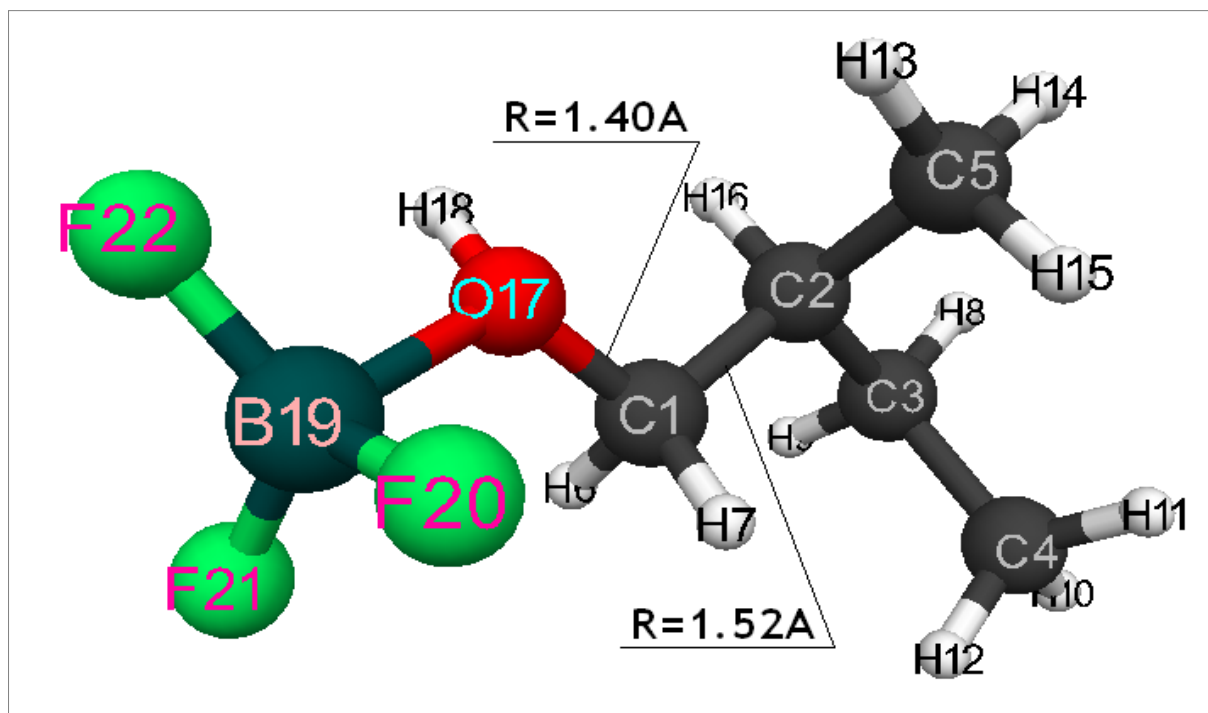


Рис. 7. Геометрическое и электронное строение активного центра при атаке 2-метилбутена-1 аквакомплексом $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ на β -углеродный атом изоолефина.

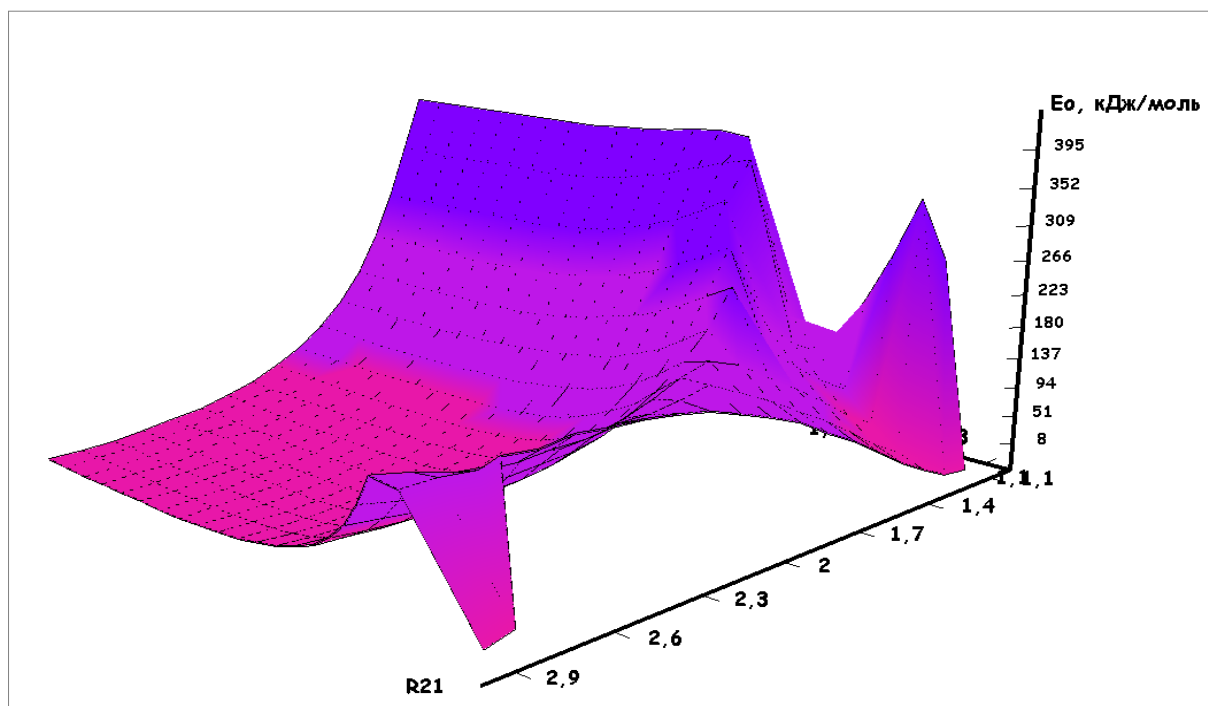


Рис. 8. Поверхность взаимодействия изоолефина 2-метилбутена-1 с аквакомплексом $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ при атаке иницирующей частицей (протона H_{16}) на β -углеродный атом мономера

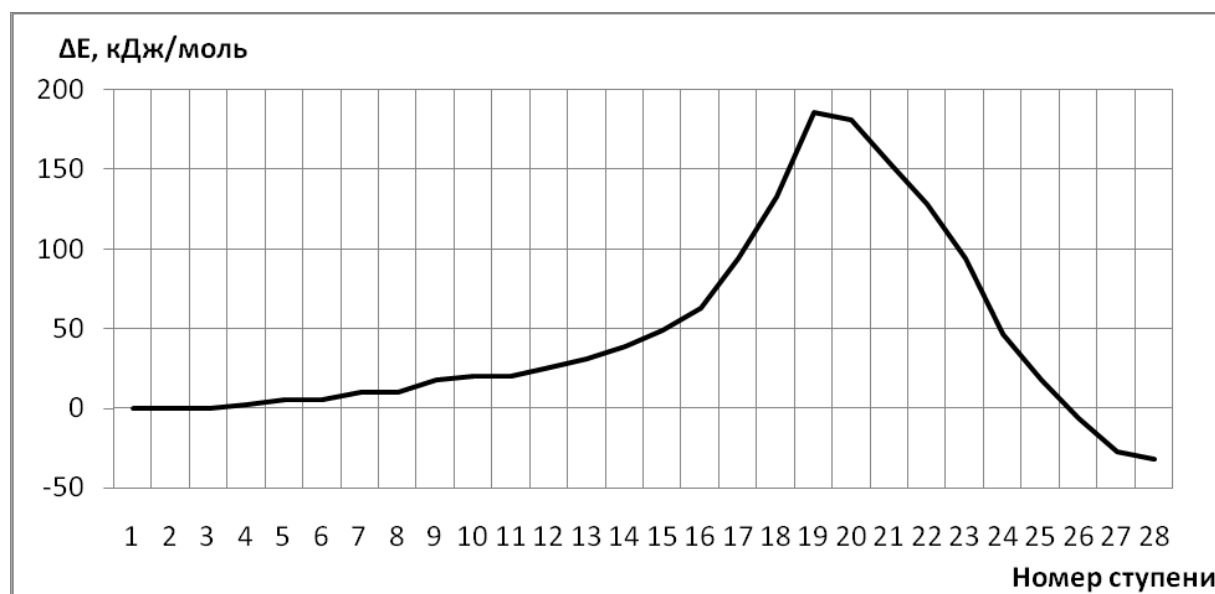


Рис. 9. Энергетический профиль реакции взаимодействия 2-метилбутена-1 с аквакомплексом $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ при атаке иницирующей частицей (протона H_{16}) на β -углеродный атом мономера

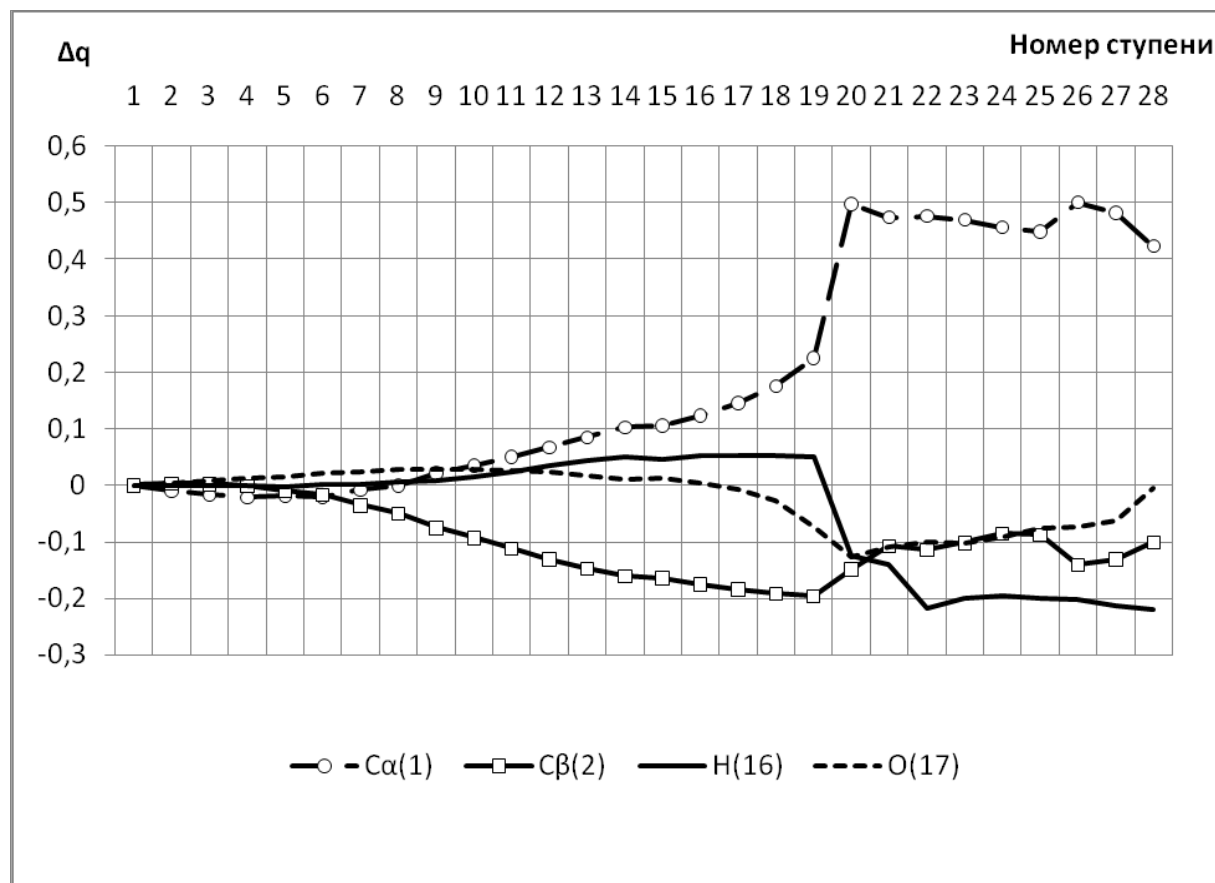


Рис. 10. График изменения зарядов на атомах молекулярной системы при взаимодействии аквакомплекса $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ с 2-метилбутеном-1 вдоль пути реакции $R_{\text{H}_{16}\text{C}_2}$ (кДж/моль) при атаке иницирующей частицей (протона H_{16}) на β -углеродный атом мономера.

Список литературы

1. Кеннеди, Дж. Катионная полимеризация олефинов/Дж. Кеннеди. – М., 1978. – 431 с.
2. Бабкин, В.А. Квантовохимические аспекты катионной полимеризации олефинов/ В.А. Бабкин, Г.Е. Заиков., К.С. Минскер. - Уфа: Академия Наук Республики Башкортостан, 1996. – 188 с.
3. *Leendertse, J. J.* On the behaviour of the pentenes with branched chains and the normal pentenes towards hydrochloric acid and aluminium chloride at low temperatures/ *J. J. Leendertse, A. J. Tulleners, H. I. Waterman* // *Recueil des Travaux Chimiques des PaysBas*. – 1934. – Vol. 53. – P. 715–724. doi:10.1002/recl.19340530806.
4. *Olah, G. A.*, Ionic Polymerization. I. Reaction Mechanism Investigation of the Cationic Polymerization of α -Olefins through Intermediate Carbonium Ion Complexes/ *G. A. Olah, H. W. Quinn, S. J. Kuhn* // *Journal of the American Chemical Society*. – 1960. – Vol. 82 (2). – P. 426–430. doi: 10.1021/ja01487a044

5. Alex A. Granovsky, Firefly version 8. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
6. General Atomic and Molecular Electronic Structure System/ Schmidt M.W. [and others]// J.Comput.Chem. – 1993. – №14. – P. 1347-1363. doi:10.1002/jcc.540141112.
7. Цирельсон, В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела/ В.Г. Цирельсон. - М.:Бином, 2010. - 496 с.
8. Андреев, Д.С. Квантово-химическое изучение механизма инициирования изоолефина *o*-метилстирол в присутствии аквакомплекса хлорида алюминия/ Д.С. Андреев, В.А. Бабкин, Г.Е. Заиков //Вестник Казанского технологического университета. - 2015. - Т.18 - №1. - С. 28-31.
9. Bode, V.M. MacMolPlt: A Graphical User Interface for GAMESS/. V.M. Bode and M.S.. Gordon// J. Molec. Graphics. - 1998. - №16. - P. 133-138.