

**Изучение механизма инициирования катионной полимеризации изобутилена
в присутствии аквакомплекса хлорида алюминия в толуоле
методом DFT на квантовом уровне**

**Investigation of the mechanism of initiation of cationic polymerization of isobutylene
in the presence of an aluminum chloride water complex in toluene
by the DFT method at the quantum level**

В.А. БАБКИН¹, Н.С. МИНАЕВ¹, Д.С. АНДРЕЕВ¹, В.С. БЕЛОУСОВА², М.И. АРЦИС³

V.A. BABKIN¹, N.S. MINAEV¹, D.S. ANDREEV¹, V.S. BELOUSOVA², M.I. ARCIS³

¹ Себряковский филиал Волгоградского государственного технического университета, Волгоградская область, г. Михайловка, Россия

² Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова, Москва, Россия

³ Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия

¹ Sebyakovsky Branch of Volgograd State Technical University, Volgograd Region, Mikhailovka, Russia

² The First Moscow State Medical University named after I.M. Sechenov, Moscow, Russia

³ Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

chembio@sky.chph.ras.ru

Изучен механизм инициирования катионной полимеризации изобутилена в присутствии аквакомплекса хлорида алюминия в толуоле классическим квантово-химическим методом DFT. Показано, что он представляет собой согласованный процесс. Получено значение энергии активации и энергии теплового эффекта изучаемой реакции (105 кДж/моль и 22 кДж/моль).

Ключевые слова: изобутилен, механизм инициирования, метод DFT, катализатор, аквакомплекс хлорида алюминия, растворитель, толуол, энергия активации

The mechanism of initiation of cationic polymerization of isobutylene in the presence of an water complex of aluminum chloride in toluene has been studied using the classical quantum-chemical DFT method. It has been shown to be a concerted process. The values of the activation energy and the energy of the thermal effect of the reaction under study (105 kJ/mol and 22 kJ/mol) were obtained.

Keywords: isobutylene, initiation mechanism, DFT method, catalyst, aluminum chloride water complex, solvent, toluene, activation energy

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-03-21-24

Введение

Изобутилен – уникальный нефтехимический продукт, представляющий собой бесцветный газ с характерным запахом, являющийся одним из наиболее интенсивно изученных катионных мономеров. Несмотря на обширные исследования, отраженные в сотнях патентов, главах монографий и многочисленных научных статьях, посвященных исключительно ему или в значительной степени затрагивающих его свойства, понимание механизмов его полимеризации все еще остается неполным. А изобутилен можно назвать «идеальным» катионным мономером, поскольку он демонстрирует исключительную активность в кислотно-катализируемых реакциях. Его уникальность заключается в способности образовывать широкий спектр продуктов полимеризации – от коротких олигомеров до высокомолекулярных полимеров с молекулярной массой, достигающей миллионов дальтон. Это свойство напрямую связано с его химической структурой: наличие двух метильных групп (CH₃) у одного атома углерода в этиленовой структуре существенно влияет на электронную плотность двойной связи. Электронодонорные свойства метильных групп повышают поляризуемость π-электронной системы, что делает молекулу изобутилена весьма восприимчивой к электрофильной атаке инициатора в процессе полимеризации. Механизм катионной полимеризации изобутилена довольно сложен и включает несколько стадий. Вначале происходит инициирование – атака катионом двойной связи изобутилена, образующимся из кислотного катализатора. Этот катион, обычно карбокатион, является высокореакционноспособным промежуточным продуктом. Затем следует стадия роста цепи – последовательное присоединение молекул изобутилена к растущему карбокатиону. Эта стадия является цепной ре-

акцией, скорость которой зависит от концентрации мономера и катализатора, а также температуры и растворителя. Процесс завершается стадией обрыва цепи, которая может происходить различными путями, включая взаимодействие с противоионом катализатора, перенос протона или взаимодействие с примесями. Классическими катализаторами катионной полимеризации изобутилена служат комплексные соединения металлов, такие как: алкилхлориды люминия (RnAlCl_{3-n}), алкилфториды бора (RnBF_{3-n}) и алкилхлориды магния (RnMgCl_{2-n}), где R – алкильная группа (например, метил, этил, пропил, бутил). Эти катализаторы часто используются в комплексе с протонными кислотами (HCl, HF) или спиртами (ROH), которые играют роль активаторов или модификаторов каталитической активности. Выбор каталитической системы и ее концентрация оказывают решающее влияние на молекулярную массу и микроструктуру получаемого полиизобутилена. Например, использование различных алкильных групп в катализаторе может приводить к изменению скорости полимеризации и молекулярно-массового распределения полимера. В качестве растворителей для катионной полимеризации изобутилена применяются инертные углеводороды, такие как толуол, гептан, метилхлорид и другие. Выбор растворителя также влияет на кинетику процесса и свойства получаемого полимера. Полярные растворители, как правило, не используются из-за возможности взаимодействия с катализатором и ингибирования процесса полимеризации. Температурный режим процесса также критичен: слишком низкая температура может замедлить реакцию, а слишком высокая – привести к деструкции полимера или побочным реакциям. Получаемый полиизобутилен – это аморфный полимер с уникальными свойствами. Его свойства зависят от молекулярной массы и

микроструктуры, которые, в свою очередь, определяются условиями полимеризации [1]. Полиизобутилен с низкой молекулярной массой используется в качестве присадок к маслам, а высокомолекулярный полиизобутилен – в производстве герметиков, клеев, пленок и других материалов. Он характеризуется высокой эластичностью, водонепроницаемостью, хорошей адгезией к различным материалам и низкой температурой стеклования. Дальнейшие исследования в области катионной полимеризации изобутилена направлены на развитие новых каталитических систем, позволяющих контролировать молекулярную массу и структуру полимера, а также на разработку новых способов его применения.

Методическая часть

Для исследования механизма первой стадии катионной полимеризации системы AlCl_3 (1) H_2O (1)–изобутилен (1)–толуол в соотношении 1:1:1 (1) был выбран классический квантово-химический метод DFT, за который в 1998 году В. Кон получил Нобелевскую премию [2, 3] в базисе 6-311 G**, наилучшим образом учитывающий электронную корреляцию [4, 5]. При моделировании процессов использовалось программное обеспечение [6–8]. Моделирование выполнялось по методике, которая ранее была применена в работах [9–11]. В соответствии с правилом Марковникова, протон атакует наиболее гидрогенизированный углеродный

Таблица 1. Изменение зарядов вдоль пути реакции взаимодействия комплексного катализатора AlCl_3 –НОН с изобутиленом в толуоле стехиометрического состава 1:1:1:1.

Атом	Величина заряда на ступенях взаимодействия №1–8							
	1	2	3	4	5	6	7	8
C(1)	-0,348	-0,357	-0,357	-0,358	-0,355	-0,358	-0,357	-0,249
C(2)	-0,212	-0,206	-0,209	-0,212	-0,220	-0,217	-0,218	-0,268
C(3)	-0,293	-0,287	-0,286	-0,287	-0,285	-0,288	-0,287	-0,283
C(4)	-0,284	-0,287	-0,286	-0,285	-0,285	-0,284	-0,286	-0,292
H(5)	0,165	0,156	0,157	0,158	0,158	0,159	0,157	0,137
H(6)	0,140	0,145	0,146	0,146	0,146	0,145	0,145	0,126
H(7)	0,146	0,147	0,147	0,146	0,146	0,146	0,145	0,145
H(8)	0,153	0,146	0,146	0,147	0,147	0,147	0,147	0,139
H(9)	0,163	0,164	0,164	0,163	0,162	0,161	0,158	0,153
H(10)	0,149	0,149	0,149	0,149	0,150	0,149	0,149	0,148
H(11)	0,153	0,163	0,160	0,157	0,156	0,152	0,150	0,155
H(12)	0,129	0,130	0,131	0,131	0,131	0,132	0,131	0,124
O(13)	-0,500	-0,495	-0,488	-0,476	-0,468	-0,459	-0,451	-0,505
H(14)	0,316	0,316	0,314	0,313	0,312	0,313	0,315	0,340
H(15)	0,356	0,353	0,351	0,344	0,340	0,334	0,327	0,333
AL(16)	0,780	0,783	0,781	0,779	0,778	0,777	0,777	0,798
CL(17)	-0,324	-0,330	-0,328	-0,323	-0,320	-0,316	-0,311	-0,341
CL(18)	-0,336	-0,341	-0,341	-0,341	-0,341	-0,341	-0,341	-0,337
CL(19)	-0,352	-0,345	-0,346	-0,348	-0,349	-0,348	-0,347	-0,323
C(20)	-0,132	-0,136	-0,136	-0,136	-0,136	-0,136	-0,136	-0,144
C(21)	-0,062	-0,077	-0,077	-0,077	-0,077	-0,077	-0,077	-0,072
C(22)	-0,106	-0,118	-0,118	-0,118	-0,118	-0,117	-0,118	-0,126
C(23)	-0,094	-0,097	-0,097	-0,097	-0,097	-0,097	-0,097	-0,096
C(24)	-0,108	-0,110	-0,110	-0,110	-0,110	-0,110	-0,110	-0,113
C(25)	-0,070	-0,070	-0,070	-0,070	-0,070	-0,070	-0,070	-0,063
C(26)	-0,301	-0,301	-0,301	-0,301	-0,301	-0,301	-0,301	-0,300
H(27)	0,092	0,103	0,105	0,105	0,105	0,106	0,106	0,127
H(28)	0,100	0,121	0,120	0,119	0,119	0,119	0,118	0,107
H(29)	0,099	0,098	0,098	0,098	0,098	0,098	0,098	0,097
H(30)	0,097	0,097	0,097	0,097	0,097	0,097	0,097	0,097
H(31)	0,088	0,089	0,089	0,089	0,089	0,089	0,089	0,089
H(32)	0,128	0,139	0,139	0,140	0,140	0,140	0,140	0,141
H(33)	0,141	0,132	0,131	0,131	0,131	0,130	0,130	0,122
H(34)	0,128	0,125	0,126	0,126	0,126	0,127	0,127	0,135
Атом	Величина заряда на ступенях взаимодействия №9–16							
	9	10	11	12	13	14	15	16
C(1)	-0,274	-0,292	-0,317	-0,343	-0,353	-0,378	-0,385	-0,395
C(2)	-0,254	-0,245	-0,227	-0,207	-0,203	-0,179	-0,171	-0,156
C(3)	-0,282	-0,282	-0,284	-0,285	-0,286	-0,289	-0,290	-0,293
C(4)	-0,287	-0,287	-0,287	-0,288	-0,288	-0,289	-0,290	-0,291
H(5)	0,138	0,141	0,145	0,149	0,153	0,157	0,161	0,165
H(6)	0,130	0,133	0,137	0,140	0,144	0,147	0,151	0,154
H(7)	0,145	0,146	0,146	0,146	0,147	0,147	0,148	0,149
H(8)	0,139	0,140	0,141	0,142	0,143	0,145	0,146	0,149
H(9)	0,155	0,156	0,159	0,161	0,163	0,165	0,167	0,170
H(10)	0,146	0,147	0,147	0,147	0,148	0,148	0,148	0,149
H(11)	0,159	0,161	0,163	0,165	0,167	0,169	0,172	0,173
H(12)	0,126	0,126	0,127	0,128	0,128	0,129	0,130	0,132
O(13)	-0,504	-0,507	-0,513	-0,517	-0,525	-0,529	-0,538	-0,547
H(14)	0,342	0,346	0,353	0,358	0,363	0,366	0,368	0,367
H(15)	0,330	0,329	0,328	0,327	0,325	0,324	0,322	0,320
AL(16)	0,794	0,794	0,795	0,795	0,797	0,797	0,798	0,799
CL(17)	-0,341	-0,341	-0,342	-0,342	-0,343	-0,343	-0,344	-0,345
CL(18)	-0,332	-0,333	-0,337	-0,339	-0,342	-0,345	-0,348	-0,353
CL(19)	-0,330	-0,333	-0,334	-0,335	-0,337	-0,340	-0,343	-0,346
C(20)	-0,143	-0,143	-0,143	-0,142	-0,142	-0,141	-0,141	-0,140
C(21)	-0,073	-0,073	-0,073	-0,074	-0,074	-0,074	-0,074	-0,075
C(22)	-0,125	-0,124	-0,124	-0,124	-0,123	-0,123	-0,122	-0,122
C(23)	-0,096	-0,096	-0,096	-0,096	-0,096	-0,097	-0,097	-0,097
C(24)	-0,113	-0,113	-0,113	-0,113	-0,113	-0,112	-0,113	-0,112
C(25)	-0,064	-0,064	-0,064	-0,064	-0,064	-0,065	-0,065	-0,065
C(26)	-0,300	-0,300	-0,300	-0,300	-0,300	-0,300	-0,300	-0,300
H(27)	0,125	0,123	0,123	0,122	0,120	0,119	0,118	0,118
H(28)	0,108	0,108	0,108	0,109	0,109	0,110	0,111	0,111
H(29)	0,098	0,098	0,098	0,098	0,098	0,098	0,098	0,097
H(30)	0,097	0,097	0,096	0,096	0,096	0,096	0,096	0,096
H(31)	0,089	0,089	0,089	0,089	0,089	0,089	0,089	0,089
H(32)	0,141	0,141	0,141	0,141	0,141	0,141	0,141	0,141
H(33)	0,122	0,122	0,122	0,122	0,122	0,122	0,122	0,122
H(34)	0,135	0,135	0,135	0,135	0,135	0,135	0,135	0,134

Атом	Величина заряда на ступенях взаимодействия №17–23						
	17	18	19	20	21	22	23
C(1)	-0,394	-0,391	-0,375	-0,346	-0,310	-0,276	-0,242
C(2)	-0,145	-0,128	-0,109	-0,077	-0,034	-0,031	-0,062
C(3)	-0,295	-0,299	-0,302	-0,311	-0,289	-0,286	-0,328
C(4)	-0,293	-0,294	-0,296	-0,298	-0,290	-0,275	-0,269
H(5)	0,169	0,172	0,175	0,175	0,162	0,153	0,146
H(6)	0,157	0,161	0,164	0,165	0,166	0,160	0,136
H(7)	0,151	0,154	0,158	0,167	0,174	0,176	0,167
H(8)	0,151	0,155	0,161	0,171	0,202	0,198	0,158
H(9)	0,173	0,176	0,183	0,194	0,162	0,167	0,143
H(10)	0,150	0,152	0,155	0,159	0,171	0,173	0,139
H(11)	0,178	0,183	0,191	0,207	0,213	0,211	0,167
H(12)	0,133	0,136	0,140	0,148	0,157	0,159	0,126
O(13)	-0,563	-0,584	-0,621	-0,671	-0,698	-0,694	-0,520
H(14)	0,365	0,360	0,357	0,341	0,265	0,223	0,110
H(15)	0,318	0,316	0,312	0,306	0,292	0,283	0,325
Al(16)	0,802	0,803	0,807	0,812	0,810	0,806	0,806
Cl(17)	-0,347	-0,348	-0,351	-0,357	-0,362	-0,362	-0,346
Cl(18)	-0,359	-0,367	-0,379	-0,397	-0,398	-0,395	-0,332
Cl(19)	-0,350	-0,357	-0,367	-0,383	-0,389	-0,385	-0,324
C(20)	-0,140	-0,139	-0,139	-0,139	-0,135	-0,134	-0,137
C(21)	-0,074	-0,075	-0,075	-0,075	-0,079	-0,082	-0,067
C(22)	-0,122	-0,122	-0,122	-0,122	-0,119	-0,115	-0,113
C(23)	-0,097	-0,097	-0,097	-0,097	-0,099	-0,100	-0,099
C(24)	-0,112	-0,112	-0,113	-0,113	-0,112	-0,110	-0,109
C(25)	-0,065	-0,066	-0,066	-0,066	-0,070	-0,071	-0,070
C(26)	-0,300	-0,300	-0,300	-0,300	-0,301	-0,301	-0,300
H(27)	0,118	0,117	0,118	0,119	0,111	0,103	0,094
H(28)	0,111	0,112	0,113	0,115	0,123	0,130	0,103
H(29)	0,097	0,097	0,097	0,096	0,097	0,097	0,101
H(30)	0,096	0,096	0,096	0,095	0,095	0,096	0,101
H(31)	0,089	0,088	0,088	0,088	0,087	0,088	0,093
H(32)	0,141	0,140	0,140	0,140	0,139	0,139	0,142
H(33)	0,122	0,123	0,123	0,122	0,125	0,127	0,134
H(34)	0,134	0,134	0,134	0,134	0,131	0,130	0,126

атом изобутилена C(1). В качестве координаты реакции была выбрана связь $R_{C(1)-H(14)}$. Мультиплетность M была равна 1, так как $M = 2S + 1$, где S – суммарный спин, который в данном случае равен 0, поскольку все электроны спарены. Важно отметить, что на каждом шаге взаимодействия катализатора и изобутилена выполнялся закон сохранения заряда.

Результаты расчетов

Исходная и конечная модель атомно-молекулярного дизайна изучаемой реакции $AlCl_3-HON$ с изобутиленом в толуоле представлены на рис. 1 и 2. А изменение общей энергии системы реакции иницирования $AlCl_3-HON$ –изобутилен–толуол вдоль координаты реакции $R(H_{14}-C_1)$ показано на рис. 3. Изменения зарядов на атомах изучаемой реакции вдоль координаты реакции R (H_8-Cl_{19}) показаны в табл. 1. Как обычно, весь путь реакции иницирования был разбит на три стадии [12]: 1 стадия – координации $(1-17) \cdot (1,34-1,36 \text{ \AA})$, 2 стадия – разрыв π -связи $(17-20) \cdot (1,36-1,43 \text{ \AA})$, 3 стадия – формирования АЦ (активного центра) $(20-23) \cdot (1,43-1,47 \text{ \AA})$.

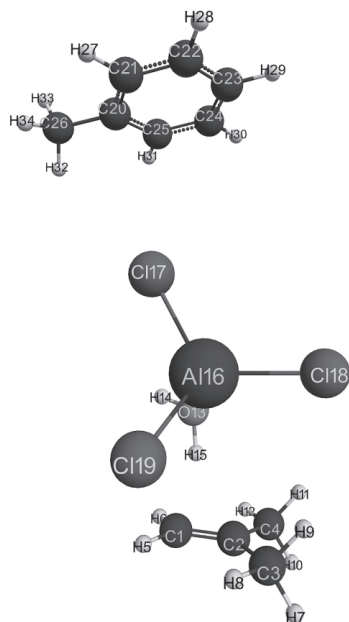


Рис. 1. Структура исходной модели комплексного катализатора $AlCl_3-HON$ с изобутиленом в толуоле стехиометрического состава 1:1:1:1.

На первой стадии происходит подстраивание изобутилена под наиболее энергетически выгодную атаку иницирующей частицей H_8^+ (протоном) максимально отрицательно заряженного атома углерода C1 (как наиболее гидрогенизированного). При этом заряды атомов на этой стадии практически не изменяются, а лишь меняется его положение относительно катализатора.

На второй стадии начинается разрыв двойной π -связи,

длина которой увеличивается с $1,36 \text{ \AA}$ до $1,43 \text{ \AA}$. Связь $O_{13}-H_{14}$ удлиняется с $1,07 \text{ \AA}$ до $1,36 \text{ \AA}$. При этом общая энергия системы возрастает (рис. 3).

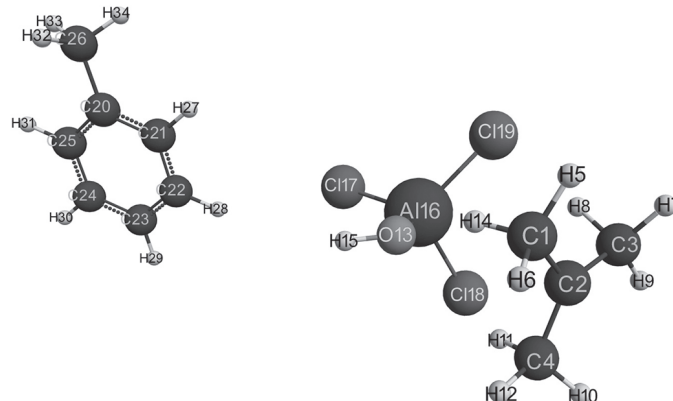


Рис. 2. Результат реакции взаимодействия комплексного катализатора $AlCl_3-HON$ с изобутиленом в толуоле стехиометрического состава 1:1:1:1.

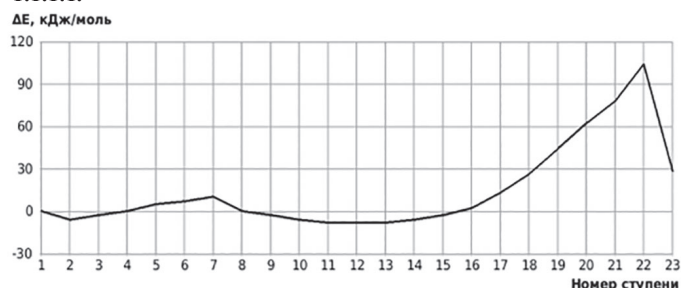


Рис. 3. Изменение общей энергии системы (E_0) вдоль пути реакции взаимодействия комплексного катализатора $AlCl_3-HON$ с изобутиленом в толуоле стехиометрического состава 1:1:1:1.

На третьей стадии формируется АЦ изучаемой реакции. Иницирующая частица H_8^+ полностью отрывается от кислорода аквакомплекса хлорида алюминия и присоединяется к атому C1 изобутилена (субстрата). При этом образуется противоион $[AlCl_3-OH]^-$ и полностью заканчивается формирование АЦ.

Таким образом, анализ поведения зарядов на атомах вдоль координаты реакции R ($H_{14}-C_1$), разрыв π -связи C_1-C_2 и превращение

ее в σ -связь (C_1-C_2 , длина которой равна 1,52 Å) и образование новых связей C_1-H_{14} и $O_{13}-C_2$ свидетельствуют о том, что изучаемая реакция инициирования носит черты согласованных взаимодействий, при этом энергия активации составляет 105 кДж/моль, тепловой эффект равен 22 кДж/моль, что находится в хорошем соответствии с данными, которые были получены методом *ab initio* в базисе 6-311G** [12].

Заключение

Таким образом, нами впервые был изучен механизм инициирования катионной полимеризации изобутилена в присутствии аквакомплекса хлорида алюминия в толуоле стехиометрического состава 1:1:1:1 методом DFT в базисе 6-311 G**. Показано, что этот механизм представляет собой согласованный процесс. Оценена энергия активации и энтальпия изучаемой реакции, которые равны соответственно 112 кДж/моль и 36 кДж/моль.

Литература

1. Кеннеди Дж. [Kennedy J.] Катионная полимеризация олефинов: пер. с англ. М: Мир. 1978. 431 с.
2. Теория неоднородного электронного газа / [Марч Н., Кон В., Вашишта П. и др.]. Под ред. С.С. Лупдквиста, Н. Марча; пер. с англ. Ю.Е. Лозовика и др. Под ред. Д.А. Киржница, Е.Г. Максимова. М.: Мир. 1987. 400 с.
3. Кон Вальтер [электронный ресурс] // Рувики. 2025. URL: Кон Вальтер, биография, открытия и работы. РУВИКИ (дата обращения: 20.02.2025).
4. Цирельсон В.Г. Квантовая химия, Молекулы, молекулярные системы и твердые тела // М.: Бином, 2010. 422 с.
5. Ермаков А.И. Квантовая механика и квантовая химия // М.: Юрайт. 2016. 555 с.
6. M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S.J. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery. General Atomic and Molecular Electronic Structure System // Journal of Computational Chemistry. 1993. Vol. 14. PP. 1347–1363. DOI: 10.1002/jcc.540141112.
7. Granovsky A.A. Firefly version 8 [электронный ресурс] // Firefly computational chemistry program. 2013. URL: <https://classic.chem.msu.su/firefly/index.html> (дата обращения: 20.02.2025).
8. B.M. Bode, M.S. Gordon. MacMolPlt: A Graphical User Interface for GAMESS // Journal of Molecular Graphics. 1998. N16. PP. 133–138.
9. V.A. Babkin, D.S. Andreev, A.V. Ignatov, V.S. Belousova, V.T. Fomichev, M.I. Artsis, G.E. Zaikov. Quantum Chemical Calculation Of Initiation Mechanism Of Cationic Polymerisation Of Propylene With Chloride-Aluminium Aquacomplex // Oxidation Communications. 2020. Vol. 43, N1, PP. 24–29. doi.org/10.35164/0554-2901-2024-01-24-26.
10. V.A. Babkin, D.S. Andreev, A.V. Ignatov, I.I. Bakholdin, A.P. Knyazev, V.S. Belousova, V.T. Fomichev, M.I. Artsis, G.E. Zaikov. Quantum Chemical Calculation Of Initiation Mechanism Of Cationic Polymerisation Of Isobutylene With Chloride-Aluminium Aqua Complex // Oxidation Communications. 2019. Vol. 42, N4, PP. 437–442. DOI:10.35164/0554-2901-2024-01-24-26.
11. Бабкин В.А., Андреев Д.С., Игнатов А.В., Титова Е.С., Рахимов А.И., Шрейберт Н.А.. Энергия активации и тепловой эффект реакции инициирования катионной полимеризации изобутилена в присутствии комплексного катализатора фторид бора – вода в гептане // Фторные заметки. 2022. Выпуск №2 (141). март–апрель 2022. С. 3–4.
12. Бабкин В.А., Андреев Д.С., Игнатов А.В., Акчури Т.К., Стефаненко И.В., Белоусова В.С., Карпушова С.Е., Ценев Н.К., Фомичев В.Т. Энергетика реакции инициирования катионной полимеризации этилена, пропилена и изобутилена. Катализатор – аквакомплекс хлорида алюминия. Растворитель – толуол. Волгоград: изд-во ВолгГТУ. 2021. С. 155.