

Изобутилен- один из наиболее изученных катионных мономеров несмотря на огромное количество посвященных ему работ в понимании полимеризационного поведения этого изоолефина остается значительные пробелы, интерес к изобутилену связан с тем, что он не дорог, доступен в больших количествах, и играет важную роль в нефтехимических процессах. Огромные количества изобутилена используют в различных процессах алкилирования и полимеризации. Изобутилен - «идеальный» катионный мономер, если такой вообще может существовать. Он чрезвычайно активен и может легко полимеризоваться, давая всевозможные продукты от низших олигомеров до полимеров с молекулярными весами порядка миллионов. Его активность связана с наличием двух метильных заместителей при одном углеводном атоме в основной этиленовой структуре. Электропроводность заместителей способствует полимеризации π -электронной системы, что облегчает электрофильную атаку [1]. Согласно современным представлениям о механизме инициирования катионной полимеризации изобутилена истинным катализатором этой реакции являются 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 инициирующая частица H^+ и, которая в свою очередь, в соответствии с правилом Марковникова атакует наиболее гидрогенизированный атом углерода $C\alpha$ [1-3]. Механизм инициирования в присутствии вышеперечисленных катализаторов достаточно подробно изучен квантовохимическими полуэмпирическими методами в работах [2,3]. Однако, исследование механизма инициирования изобутилена методом DFT - одним из лучших в настоящее время во многих отношениях, до сих пор отсутствуют. Изучение механизма протонирования изобутилена является первым шагом в изучении механизма элементарного акта инициирования катионной полимеризации этого мономера. В связи с этим, цель настоящей работы -исследование механизма протонирования изобутилена классическим квантово-химическое методом DFT-PBE0/3-21g . 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 [4]. Расчеты выполнялись в приближении изолированной молекулы в газовой фазе. В системе $H^+ \dots C_4H_8$ (изобутилен) 13 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 изобутилена выполнялся расчет потенциальной энергии взаимодействия протона с изобутиленом следующим образом. В качестве координат реакции были выбраны расстояния от протона $H1$ до $C2$ ($RH1C2$) и от $H1$ до $C3$ ($RH1C3$). 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 изобутиленом (см. рис. 4). Исходная модель атаки протона молекулы изобутилена показана на рис. 1. Для визуального представления моделей молекул использовалась известная программа MacMolPlt [5].

Рис. 1 - Исходная модель атаки протона молекулы изобутилена

Результаты расчетов

Значения энергий молекулярной системы $H^+ \dots C_4H_8$ вдоль координат реакций $RH1C2$ и $RH1C3$ показаны в таблице 1. Конечная структура сформированного карбкатиона после атаки протона $H1 \alpha$ -углеродного атома изобутилена ($C2$) и разрыва двойной связи изобутилена представлена на рис. 2.

Таблица 1 - Значения энергий молекулярной системы $H^+ \dots C_4H_8$ - E_0 (в кДж/моль) вдоль координат реакции $RH1C2$ и $RH1C3$ (в Å) (представлена только часть данных)

$RH1C3$	$RH1C2$	3,1	2,9	2,7	2,5	3,1	-410293	-410314	-410340	-410369
2,9	-410295	-410319	-410345	-410377	2,7	-410301	-410327	-410353	-410387	2,5
-410306	-410335	-410364	-410398	2,3	-410314	-410345	-410377	-410408	2,1	-410322
-410358	-410392	-410427	1,9	-410330	-410379	-410416	-410450	1,7	-410445	-
-410400	-410448	-410484	1,5	-410477	-410539	-410584	-410526	1,3	-410492	-410563
-410629	-410673	1,1	-410474	-410539	-410613	-410681	$RH1C3$	$RH1C2$	2,3	2,1
1,9	1,7	3,1	-410403	-410440	-410477	-410503	2,9	-410416	-410458	-410505
-410553	2,7	-410427	-410471	-410524	-410584	2,5	-410437	-410482	-410539	-410602
2,3	-410448	-410495	-410547	-410613	2,1	-410463	-410508	-410558	-410618	1,9
-410487	-410524	-410571	-410626	1,7	-410518	-410553	-410589	-410634	1,5	-410558
-410587	-410616	-410647	1,3	-410686	-410626	-410644	-410663	1,1	-410726	-410734
-410647	-410652	$RH1C3$	$RH1C2$	1,5	1,3	1,1	3,1	-410516	-410518	-410495
2,9	-410589	-410605	-410574	2,7	-410642	-410679	-410660	2,5	-410671	-410726
-410734	2,3	-410684	-410750	-410781	2,1	-410689	-410757	-410789	1,9	-410689
-410752	-410784	1,7	-410686	-410739	-410763	1,5	-410686	-410723	-410731	1,3
-410684	-410700	-410692	1,1	-410652	-410650	-410618	Конечная структура сформированного карбкатиона после атаки протона $H1 \beta$ -углеродного атома изобутилена ($C3$) и разрыва двойной связи $C2 = C3$ показана на рис. 3. Заряды на атомах конечных моделей сформированных карбкатионов представлены в табл. 2. Изменение общей энергии при протонизации изобутилена 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 $H^+ \dots C_4H_8$ (E_0) неуклонно возрастает вплоть до полного формирования карбкатиона (см. рис. 4) и носит безбарьерный характер как при атаке на α - так и на β -углеродные атомы изобутилена. Однако, конечная структура атаки протона α -углеродного атома на 55 кДж/моль энергетически выгоднее, чем конечная структура атаки протона β -углеродного атома, что находится в полном соответствии с классическим правилом Марковникова. Тепловой эффект			

реакции при атаке на α - углеродный атом равен 496 кДж/моль, а при атаке на β - углеродный атом равен 441 кДж/моль. По формуле полученной авторами $pK_a = 51,52 - 103,867 q_{\max} H^+$ (аналогично [6]) ($q_{\max} H^+ = +0.35$ 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 $pK_a = 15$. 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 изобутилена свидетельствует о том, что механизм протонирования катионной полимеризации изобутилена идет по классической схеме присоединения протона к двойной связи мономера. Таким образом, нами впервые изучен механизм протонирования изобутилена 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. Рис. 2 - Конечная структура сформированного карбкатиона после атаки протона H1 α -углеродного атома изобутилена (C2) Рис. 3 - Конечная структура сформированного карбкатиона после атаки протона H1 β -углеродного атома изобутилена (C3) Рис. 4 - Потенциальная поверхность энергий взаимодействий протона с изобутиленом Таблица 2 - Заряды на атомах конечных моделей сформированных карбкатионов

Атом	Заряды на атомах сформированного карбкатиона после атаки протона H1 α -углеродного атома изобутилен (C2)	Заряды на атомах сформированного карбкатиона после атаки протона H1 β -углеродного атома изобутилен (C3)
H(1)	+0.30	+0.30
C(2)	-0.71	-0.71
C(3)	-0.72	-0.72
C(4)	+0.34	+0.34
C(5)	+0.35	+0.35
H(6)	+0.31	+0.31
H(7)	+0.34	+0.34
H(8)	+0.34	+0.34
H(9)	+0.31	+0.31
H(10)	+0.34	+0.34
H(11)	+0.34	+0.34
H(12)	+0.35	+0.35
H(13)	-0.56	-0.56
	+0.01	+0.01
	-0.68	-0.68
	-0.74	-0.74
	+0.33	+0.33
	+0.34	+0.34
	+0.30	+0.30
	+0.30	+0.30
	+0.34	+0.34
	+0.31	+0.31
	+0.36	+0.36
	+0.34	+0.34