

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ

УДК 535.71

СЕЛЕКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
ЭТИЛАЛЮМИНИЙДИХЛОРИД–ПРОТОНОДОНОР
ИЗ ФРАКЦИИ C₄ ПРИ ИНИЦИИРОВАНИИ РЕАКЦИИ
ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ИЗОБУТИЛЕНА

© 2022 г. Г. Е. Заиков^{1*}, М. И. Арсис¹, Д. С. Андреев², А. В. Игнатов²

¹Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия

²Себряковский филиал Волгоградского государственного
технического университета, Михайловка, Волгоградской обл., Россия

*E-mail: chembio@sky.chph.ras.ru

Поступила в редакцию 08.12.2021;

после доработки 26.01.2022;

принята в печать 21.02.2022

Методом *ab initio* HF/3-21G изучен механизм инициирования изобутилена в присутствии комплексных катализаторов этилалюминийдихлорид–протонодонор (вода, фенол, соляная кислота). Оценена энергетика этих реакций, получены значения их энергии активации и тепловых эффектов. Установлено, что в ряду изучаемых катализаторов увеличение энергии активации реакции инициирования олигомеризации изобутилена из фракции C₄ симбатно с селективностью этого процесса.

Ключевые слова: селективность, фракция C₄, изобутилен, метод *ab initio* HF/3-21G, олигомеризация, реакция инициирования, аквакомплекс этилалюминийдихлорида, фенол, соляная кислота, энергия активации, тепловой эффект.

DOI: 10.31857/S0207401X22070160

ВВЕДЕНИЕ

Селективность химических реакций является важнейшей характеристикой многих технологических процессов, в частности процессов олигомеризации (теломеризации, полимеризации, изомеризации и т.д.) изобутилена из фракции C₄ в присутствии комплексных катализаторов типа этилалюминийдихлорид–протонодонор (вода, фенол, соляная кислота) [1–4]. Эта реакция относится к очень быстрым процессам, изучению которых уделяется достаточно большое внимание последнее время. Это касается как особенностей кинетики, так и квантовохимического моделирования в растворе и газовой фазе [5–8]. В работе [1] показано, что дальнейшему пониманию вопроса о селективности вышеперечисленных инициаторов может способствовать квантовохимическое изучение механизмов инициирования изобутилена в присутствии этих катализаторов. Однако представленные расчеты в этой работе выполнены полуэмпирическим методом CNDO/2, ошибка которого по энергетическим параметрам составляет 40 кДж/моль и как минимум на сегодняшний день эти расчеты требуют уточнения.

В связи с этим целями настоящей работы были изучение механизма инициирования реакции оли-

гомеризации изобутилена из фракции C₄ в присутствии комплексных катализаторов этилалюминийдихлорид (C₂H₅AlCl₂) – протонодонор (H₂O, HOC₆H₅, HCl) квантовохимическим методом *ab initio* HF/3-21G, точность которого равна 5 кДж/моль, и в связи с новыми полученными данными – более глубокая интерпретация вопроса о селективности этого процесса.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Квантовохимический расчет изучаемых механизмов реакций выполнялся методом *ab initio* HF/3-21G [9] по методике, примененной, например, в работах [10–13], с использованием программного обеспечения, представленного в работах [14–16]. Расчет выполнен для изолированной молекулы в газовой фазе и, для сравнения, в гептане. Общий заряд изучаемых систем равен нулю, а мультиплетность равна единице. Оптимизация положения изучаемых изоолефинов относительно катализатора на каждом этапе взаимодействия выполнялась по всем параметрам. В качестве координат реакции для изобутилена были выбраны два направления: H⁺–C_α (атака протоном на α-уг-

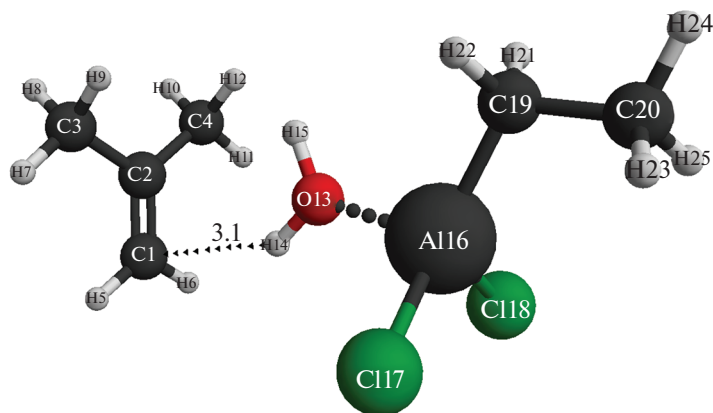


Рис. 1. Структура исходной модели комплексного катализатора $\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$ –вода (C_α) с изобутиленом. Расстояние между атомами C1 и H14 равно 3.1 Å.

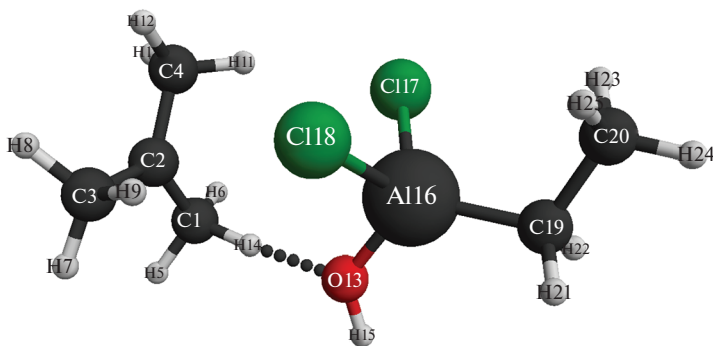


Рис. 2. Конечная атомно-молекулярная структура взаимодействия комплексного катализатора $\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$ –вода (C_α) с изобутиленом.

леродный атом) и $\text{H}^+ - \text{C}_\beta$ (атака протоном на β -углеродный атом).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структуры исходных и конечных моделей взаимодействия активных центров (АЦ) комплекс-

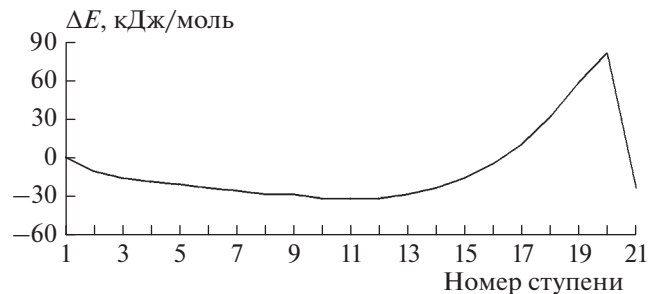


Рис. 3. Изменение общей энергии (ΔE) вдоль координаты реакции взаимодействия комплексного катализатора $\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$ –вода (C_α) с изобутиленом.

ных катализаторов с изобутиленом показаны ниже на рис. 1–9, изменение зарядов на атомах – в табл. 1–3.

Рассмотрим процесс инициирования изобутилена в присутствии комплексного катализатора этилалюминийдихлорид–вода (рис. 1, 2). В процессе реакции происходят одновременный разрыв связей $\text{O}(13) - \text{H}(14)$ и превращение двойной связи $\text{C}(1) = \text{C}(2)$ в одинарную и формирование новой связи – $\text{C}(2) - \text{H}(14)$ и противоиона ($\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5 - \text{OH}$)⁻. При этом формируется иницирующая частица $\text{H}^{+\delta}(14)$, которая присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому изобутилена $\text{C}(1)$. Заряд на иницирующей частице $\text{H}^{+\delta}(14)$ возрастает в процессе реакции от +0.5 до +0.6 (см. табл. 1), что соответствует весьма существенному увеличению кислотной силы АЦ катализатора в реакционной среде. Энергетический барьер реакции равен 113 кДж/моль, а энтальпия равна –24 кДж/моль (см. рис. 3). Реакция экзотермична и идет по схеме согласованных взаимодействий.

Моделирование реакции инициирования изобутилена в присутствии комплексного катализатора

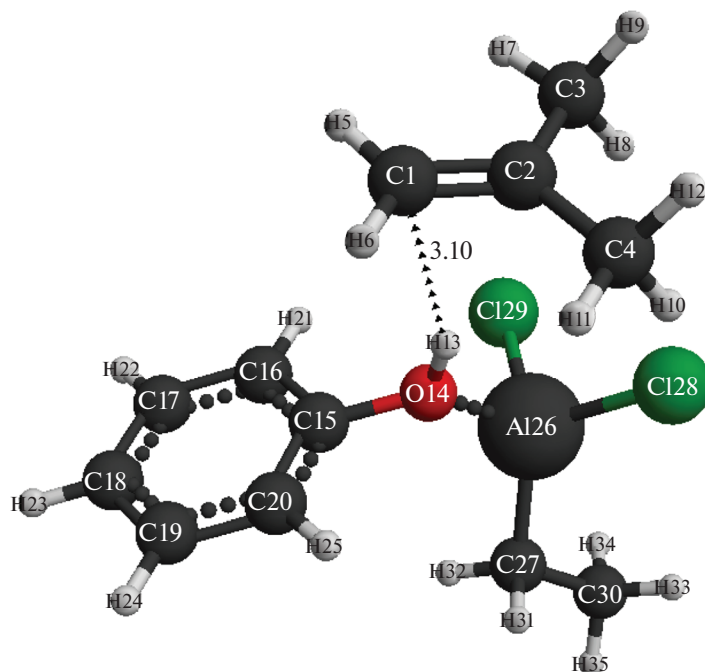


Рис. 4. Структура исходной модели комплексного катализатора $\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$ –фенол (C_α) с изобутиленом. Расстояние между атомами C1 и H13 здесь и ниже на рис. 7 равно 3.1 Å.

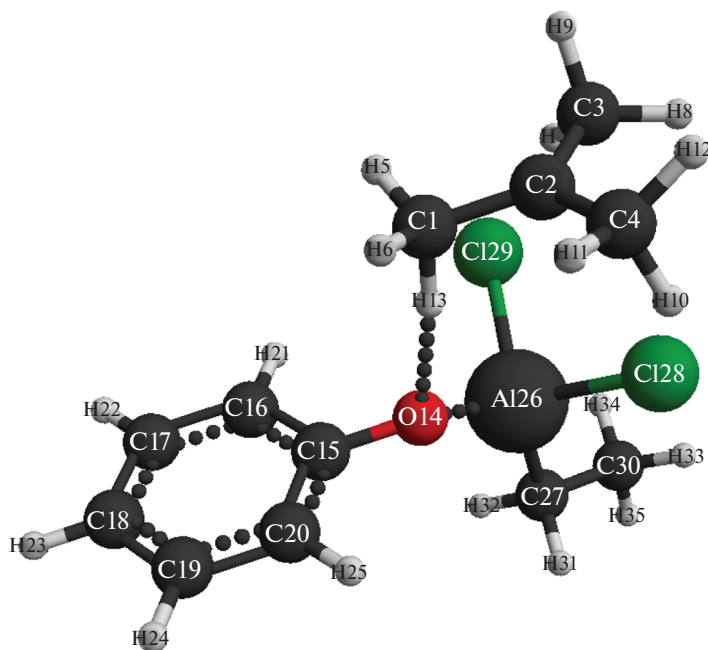


Рис. 5. Конечная атомно-молекулярная структура взаимодействия комплексного катализатора $\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$ –фенол (C_α) с изобутиленом.

этилалюминийдихлорид–фенол представлено на рис. 4, 5. В процессе взаимодействия компонентов реакции происходят одновременный разрыв связей $\text{O}(14)\text{--H}(13)$ и превращение двойной $\text{C}(1)=\text{C}(2)$

связи в одинарную и формирование новой связи $\text{--C}(1)\text{--H}(13)$ и противоиона $(\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{--OC}_6\text{H}_5)^-$. При этом формируется инициирующая частица $\text{H}^{+\delta}(13)$, которая присоединяется к наиболее гид-

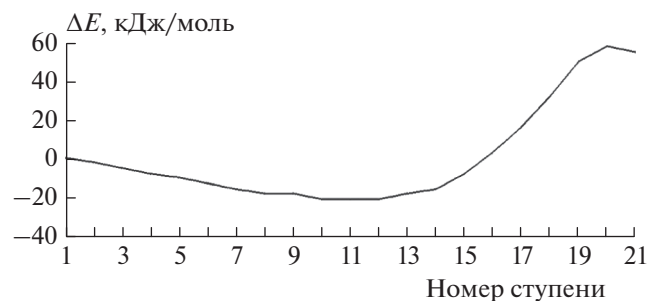


Рис. 6. Изменение общей энергии (ΔE) вдоль координаты реакции взаимодействия комплексного катализатора $\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$ –фенол (C_α) с изобутиленом.

рогенизированному атому изобутилена C(1). Заряд на иницирующей частице $\text{H}^{+\delta}(13)$ возрастает в процессе реакции от +0.5 до +0.6 (см. табл. 2), что (как и в случае с аквакомплексом этилалюминий-

дихлорида) соответствует увеличению кислотной силы АЦ катализатора в реакционной среде. Энергетический барьер реакции составляет 79 кДж/моль, а тепловой эффект равен -76 кДж/моль (см. рис. 6). Реакция носит эндотермический характер и проходит по схеме согласованных взаимодействий.

На рис. 7, 8 представлены исходная и конечная атомно-молекулярные структуры взаимодействия комплексного катализатора этилалюминийдихлорид – соляная кислота. Анализ изменения длин связей показал, что в процессе реакции происходят обычное акцептирование протона $\text{H}^{+\delta}(13)$ из каталитического комплекса (разрыв связи $\text{H}(13)–\text{Cl}(14)$) и присоединение его к α -углеродному атому изобутилена по правилу Марковникова ($\text{C}(1)–\text{H}(13)$). Двойная связь $\text{C}(1)=\text{C}(2)$ при этом превращается в одинарную, и формируется про-

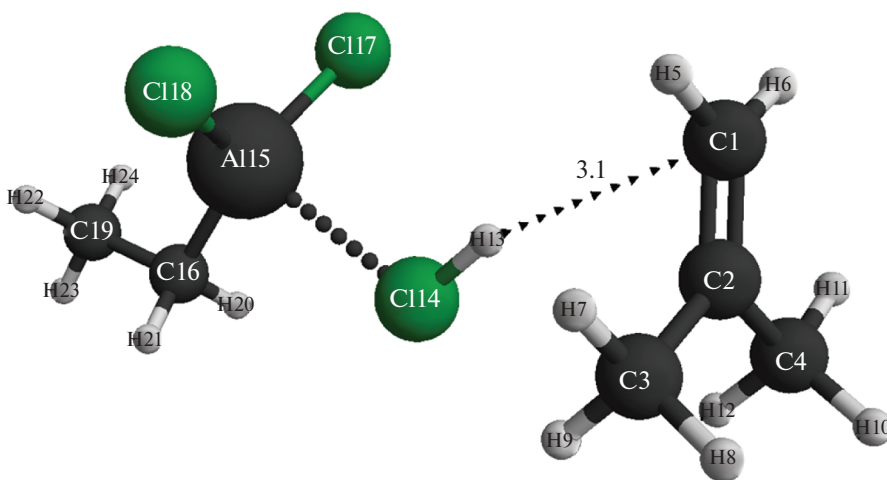


Рис. 7. Структура исходной модели комплексного катализатора $\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$ – соляная кислота (C_α) с изобутиленом.

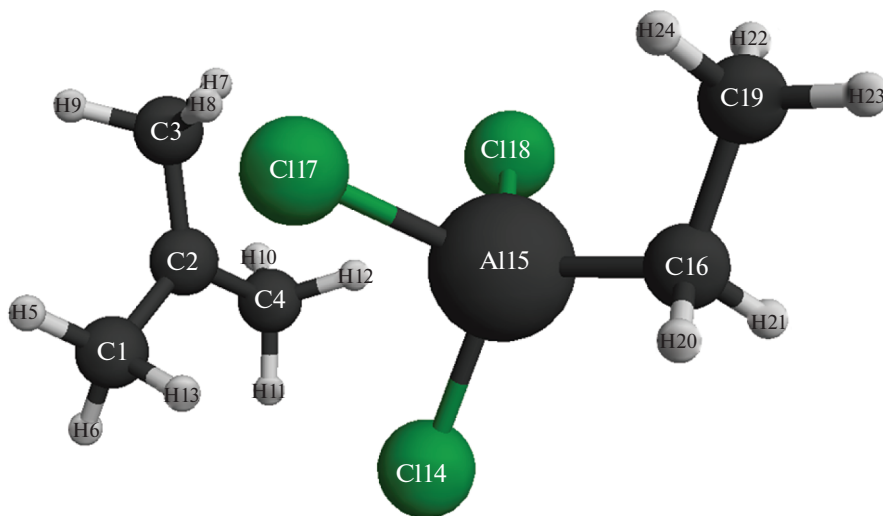


Рис. 8. Конечная атомно-молекулярная структура взаимодействия комплексного катализатора $\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$ – соляная кислота (C_α) с изобутиленом.

Таблица 1. Заряды на всех атомах изучаемой молекулярной системы вдоль координаты реакции взаимодействия комплексного катализатора $AlCl_3 \cdot C_2H_5$ -вода (C_{ij}) с изобутиленом

Атом	Номер ступени взаимодействия																								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21				
C(1)	-0.436	-0.424	-0.432	-0.434	-0.438	-0.443	-0.453	-0.461	-0.475	-0.495	-0.517	-0.545	-0.579	-0.621	-0.659	-0.713	-0.761	-0.812	-0.854	-0.855	-0.633				
C(2)	-0.095	-0.115	-0.114	-0.118	-0.119	-0.119	-0.114	-0.113	-0.106	-0.093	-0.080	-0.063	-0.044	-0.021	-0.006	0.021	0.043	0.069	0.104	0.157	-0.047				
C(3)	-0.599	-0.606	-0.608	-0.608	-0.609	-0.609	-0.608	-0.608	-0.608	-0.608	-0.608	-0.609	-0.610	-0.611	-0.613	-0.615	-0.618	-0.622	-0.630	-0.651	-0.549				
C(4)	-0.599	-0.607	-0.617	-0.618	-0.618	-0.617	-0.617	-0.617	-0.617	-0.617	-0.618	-0.619	-0.621	-0.624	-0.626	-0.634	-0.636	-0.642	-0.654	-0.684	-0.628				
H(5)	0.220	0.216	0.214	0.215	0.216	0.217	0.218	0.219	0.221	0.222	0.224	0.226	0.229	0.232	0.237	0.242	0.249	0.256	0.263	0.265	0.235				
H(6)	0.223	0.227	0.227	0.228	0.230	0.232	0.234	0.236	0.239	0.242	0.246	0.250	0.256	0.264	0.272	0.286	0.295	0.305	0.312	0.308	0.235				
H(7)	0.225	0.218	0.217	0.217	0.217	0.218	0.218	0.219	0.219	0.220	0.221	0.222	0.223	0.224	0.226	0.227	0.230	0.235	0.243	0.258	0.235				
H(8)	0.233	0.236	0.235	0.235	0.236	0.237	0.237	0.237	0.238	0.238	0.239	0.239	0.240	0.241	0.242	0.244	0.247	0.250	0.257	0.267	0.217				
H(9)	0.190	0.200	0.211	0.214	0.216	0.219	0.221	0.223	0.225	0.227	0.229	0.230	0.232	0.234	0.237	0.238	0.243	0.249	0.261	0.291	0.522				
H(10)	0.233	0.234	0.231	0.232	0.233	0.233	0.233	0.234	0.235	0.235	0.236	0.236	0.237	0.238	0.239	0.241	0.243	0.247	0.255	0.275	0.233				
H(11)	0.229	0.232	0.238	0.239	0.240	0.241	0.242	0.244	0.246	0.248	0.251	0.254	0.258	0.264	0.265	0.273	0.277	0.286	0.303	0.343	0.274				
H(12)	0.189	0.206	0.226	0.228	0.230	0.231	0.233	0.234	0.235	0.235	0.235	0.236	0.236	0.235	0.238	0.239	0.242	0.246	0.253	0.257	0.209				
O(13)	-0.802	-0.807	-0.811	-0.813	-0.816	-0.819	-0.822	-0.825	-0.829	-0.833	-0.837	-0.842	-0.847	-0.853	-0.859	-0.864	-0.870	-0.874	-0.876	-0.878	-0.840				
H(14)	0.498	0.500	0.494	0.495	0.495	0.496	0.496	0.499	0.503	0.507	0.514	0.523	0.535	0.549	0.564	0.580	0.595	0.604	0.594	0.541	0.274				
H(15)	0.488	0.493	0.495	0.494	0.494	0.493	0.492	0.491	0.490	0.489	0.487	0.485	0.483	0.480	0.476	0.473	0.467	0.460	0.448	0.426	0.477				
Al(16)	1.457	1.462	1.478	1.480	1.481	1.481	1.480	1.481	1.481	1.480	1.479	1.479	1.478	1.478	1.480	1.483	1.486	1.490	1.496	1.499	1.475				
Cl(17)	-0.605	-0.624	-0.631	-0.632	-0.631	-0.632	-0.633	-0.634	-0.634	-0.635	-0.635	-0.635	-0.636	-0.637	-0.637	-0.636	-0.638	-0.639	-0.643	-0.649	-0.620				
Cl(18)	-0.606	-0.617	-0.615	-0.616	-0.616	-0.616	-0.616	-0.617	-0.618	-0.619	-0.620	-0.622	-0.624	-0.627	-0.630	-0.636	-0.640	-0.648	-0.661	-0.685	-0.625				
C(19)	-0.918	-0.902	-0.912	-0.913	-0.913	-0.913	-0.912	-0.912	-0.911	-0.909	-0.908	-0.906	-0.905	-0.903	-0.903	-0.903	-0.901	-0.899	-0.895	-0.888	-0.917				
C(20)	-0.586	-0.590	-0.591	-0.592	-0.591	-0.591	-0.591	-0.591	-0.590	-0.591	-0.591	-0.591	-0.590	-0.590	-0.590	-0.590	-0.590	-0.589	-0.589	-0.587	-0.586				
H(21)	0.217	0.221	0.213	0.213	0.212	0.211	0.210	0.209	0.209	0.208	0.207	0.206	0.206	0.205	0.203	0.202	0.199	0.194	0.187	0.177	0.215				
H(22)	0.214	0.220	0.222	0.222	0.222	0.221	0.221	0.221	0.220	0.220	0.220	0.219	0.218	0.218	0.217	0.218	0.216	0.214	0.212	0.206	0.213				
H(23)	0.213	0.213	0.212	0.212	0.212	0.212	0.212	0.212	0.212	0.213	0.213	0.213	0.213	0.214	0.213	0.213	0.213	0.213	0.213	0.213	0.212				
H(24)	0.207	0.207	0.207	0.207	0.206	0.206	0.206	0.205	0.205	0.205	0.204	0.204	0.203	0.203	0.202	0.201	0.200	0.198	0.195	0.189	0.205				
H(25)	0.212	0.210	0.212	0.212	0.212	0.212	0.212	0.211	0.211	0.211	0.211	0.210	0.210	0.209	0.209	0.210	0.209	0.208	0.207	0.206	0.211				

Таблица 2. Заряды на всех атомах изучаемой молекулярной системы вдоль координаты реакции взаимодействия комплексного катализатора $AlCl_3 \cdot C_2H_5$ —фенол (C_{10}) с изобутиленом

Атом	Номер ступени взаимодействия																				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
C(1)	-0.449	-0.452	-0.454	-0.460	-0.450	-0.457	-0.466	-0.477	-0.491	-0.508	-0.530	-0.556	-0.594	-0.630	-0.672	-0.719	-0.769	-0.822	-0.848	-0.824	-0.779
C(2)	-0.073	-0.075	-0.077	-0.074	-0.099	-0.095	-0.091	-0.085	-0.078	-0.068	-0.056	-0.041	-0.017	0.000	0.020	0.043	0.068	0.100	0.137	0.202	0.226
C(3)	-0.619	-0.619	-0.620	-0.620	-0.619	-0.620	-0.619	-0.619	-0.619	-0.619	-0.619	-0.620	-0.625	-0.624	-0.626	-0.629	-0.634	-0.643	-0.656	-0.684	-0.692
C(4)	-0.618	-0.619	-0.621	-0.619	-0.620	-0.619	-0.620	-0.620	-0.620	-0.620	-0.620	-0.621	-0.622	-0.624	-0.625	-0.628	-0.631	-0.637	-0.652	-0.683	-0.697
H(5)	0.206	0.207	0.208	0.209	0.213	0.214	0.216	0.218	0.220	0.223	0.226	0.231	0.237	0.242	0.250	0.258	0.267	0.277	0.284	0.286	0.287
H(6)	0.204	0.205	0.207	0.208	0.212	0.213	0.215	0.216	0.218	0.220	0.222	0.225	0.228	0.233	0.239	0.247	0.255	0.264	0.270	0.268	0.266
H(7)	0.210	0.211	0.211	0.212	0.216	0.216	0.217	0.219	0.220	0.222	0.224	0.226	0.233	0.235	0.239	0.243	0.250	0.262	0.279	0.337	0.364
H(8)	0.249	0.249	0.252	0.253	0.253	0.256	0.257	0.259	0.261	0.262	0.263	0.264	0.269	0.270	0.272	0.274	0.278	0.286	0.297	0.289	0.286
H(9)	0.223	0.224	0.225	0.225	0.229	0.229	0.229	0.229	0.229	0.229	0.229	0.229	0.228	0.229	0.230	0.232	0.234	0.238	0.249	0.268	0.274
H(10)	0.254	0.259	0.263	0.263	0.262	0.264	0.266	0.269	0.271	0.273	0.274	0.276	0.275	0.279	0.282	0.286	0.290	0.296	0.319	0.357	0.375
H(11)	0.205	0.205	0.205	0.206	0.209	0.209	0.210	0.210	0.211	0.212	0.213	0.214	0.213	0.215	0.217	0.219	0.223	0.228	0.238	0.255	0.265
H(12)	0.221	0.221	0.221	0.221	0.224	0.224	0.224	0.224	0.224	0.224	0.225	0.225	0.228	0.228	0.230	0.232	0.235	0.240	0.249	0.265	0.272
H(13)	0.494	0.493	0.492	0.492	0.495	0.496	0.497	0.500	0.504	0.509	0.516	0.525	0.537	0.550	0.564	0.578	0.588	0.591	0.562	0.493	0.448
O(14)	-0.860	-0.860	-0.861	-0.863	-0.866	-0.868	-0.870	-0.873	-0.876	-0.879	-0.883	-0.888	-0.893	-0.897	-0.902	-0.907	-0.912	-0.917	-0.921	-0.934	-0.962
C(15)	0.323	0.319	0.318	0.321	0.323	0.323	0.323	0.323	0.324	0.324	0.324	0.325	0.327	0.328	0.329	0.332	0.336	0.348	0.366	0.408	0.450
C(16)	-0.256	-0.253	-0.254	-0.255	-0.255	-0.255	-0.256	-0.257	-0.258	-0.259	-0.260	-0.261	-0.262	-0.262	-0.264	-0.265	-0.267	-0.269	-0.274	-0.290	-0.300
C(17)	-0.233	-0.233	-0.233	-0.233	-0.233	-0.233	-0.233	-0.233	-0.233	-0.233	-0.233	-0.233	-0.233	-0.232	-0.232	-0.232	-0.232	-0.231	-0.230	-0.230	-0.229
C(18)	-0.230	-0.230	-0.230	-0.230	-0.230	-0.230	-0.230	-0.231	-0.231	-0.231	-0.231	-0.232	-0.232	-0.233	-0.233	-0.234	-0.236	-0.238	-0.243	-0.253	-0.261
C(19)	-0.232	-0.232	-0.232	-0.232	-0.233	-0.232	-0.233	-0.232	-0.232	-0.232	-0.232	-0.232	-0.232	-0.232	-0.231	-0.231	-0.231	-0.231	-0.230	-0.230	-0.229
C(20)	-0.247	-0.245	-0.245	-0.245	-0.246	-0.246	-0.246	-0.246	-0.247	-0.247	-0.248	-0.249	-0.250	-0.251	-0.252	-0.254	-0.256	-0.260	-0.266	-0.277	-0.288
H(21)	0.321	0.317	0.317	0.316	0.313	0.313	0.312	0.312	0.312	0.311	0.311	0.310	0.306	0.304	0.302	0.300	0.298	0.290	0.282	0.273	0.269
H(22)	0.272	0.272	0.271	0.271	0.270	0.270	0.270	0.270	0.270	0.269	0.269	0.269	0.268	0.268	0.267	0.266	0.264	0.262	0.257	0.248	0.242
H(23)	0.265	0.265	0.264	0.264	0.264	0.264	0.264	0.263	0.263	0.263	0.263	0.262	0.262	0.261	0.261	0.260	0.258	0.256	0.251	0.241	0.234
H(24)	0.267	0.267	0.267	0.267	0.267	0.267	0.267	0.266	0.266	0.266	0.266	0.265	0.265	0.264	0.264	0.263	0.261	0.259	0.254	0.244	0.238
H(25)	0.282	0.283	0.282	0.283	0.283	0.283	0.283	0.282	0.282	0.282	0.281	0.281	0.281	0.280	0.279	0.278	0.276	0.273	0.267	0.253	0.247
Al(26)	1.505	1.506	1.508	1.509	1.514	1.516	1.517	1.518	1.519	1.520	1.521	1.521	1.522	1.523	1.525	1.529	1.533	1.543	1.554	1.569	1.589
C(27)	-0.906	-0.906	-0.906	-0.906	-0.906	-0.907	-0.907	-0.906	-0.906	-0.906	-0.906	-0.906	-0.906	-0.905	-0.905	-0.905	-0.904	-0.903	-0.902	-0.901	-0.901
Cl(28)	-0.635	-0.634	-0.634	-0.634	-0.635	-0.635	-0.636	-0.636	-0.637	-0.638	-0.638	-0.639	-0.641	-0.643	-0.645	-0.649	-0.655	-0.662	-0.678	-0.709	-0.732
Cl(29)	-0.618	-0.619	-0.620	-0.621	-0.628	-0.628	-0.630	-0.631	-0.632	-0.633	-0.635	-0.636	-0.637	-0.639	-0.641	-0.644	-0.648	-0.655	-0.664	-0.689	-0.705
C(30)	-0.591	-0.590	-0.590	-0.591	-0.591	-0.590	-0.590	-0.590	-0.590	-0.590	-0.590	-0.590	-0.590	-0.590	-0.590	-0.590	-0.591	-0.591	-0.590	-0.589	-0.589
H(31)	0.217	0.216	0.215	0.215	0.215	0.215	0.215	0.215	0.214	0.214	0.214	0.214	0.214	0.214	0.213	0.213	0.214	0.214	0.214	0.214	0.214
H(32)	0.225	0.224	0.223	0.224	0.224	0.223	0.223	0.222	0.222	0.222	0.222	0.221	0.221	0.221	0.220	0.220	0.219	0.218	0.217	0.216	0.214
H(33)	0.211	0.210	0.210	0.211	0.210	0.210	0.209	0.209	0.209	0.209	0.209	0.209	0.211	0.210	0.210	0.209	0.210	0.209	0.208	0.206	0.204
H(34)	0.210	0.210	0.210	0.209	0.210	0.210	0.210	0.210	0.209	0.209	0.209	0.209	0.207	0.207	0.207	0.207	0.207	0.207	0.206	0.206	0.206
H(35)	0.205	0.205	0.204	0.204	0.204	0.204	0.204	0.203	0.203	0.203	0.203	0.202	0.202	0.202	0.201	0.201	0.200	0.199	0.197	0.194	0.193

Таблица 3. Заряды на всех атомах изучаемой молекулярной системы вдоль координаты реакции взаимодействия комплексного катализатора $AlCl_3 \cdot C_2H_5$ – соляная кислота (C_{10}) с изобутиленом

АТОМ	Номер ступени взаимодействия																				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
C(1)	-0.427	-0.428	-0.430	-0.432	-0.435	-0.443	-0.445	-0.449	-0.455	-0.464	-0.479	-0.496	-0.522	-0.543	-0.567	-0.592	-0.613	-0.660	-0.698	-0.701	-0.704
C(2)	-0.088	-0.090	-0.091	-0.093	-0.094	-0.099	-0.102	-0.103	-0.103	-0.101	-0.090	-0.078	-0.058	-0.043	-0.022	0.003	0.036	0.104	0.193	0.203	0.206
C(3)	-0.604	-0.605	-0.605	-0.605	-0.605	-0.614	-0.615	-0.615	-0.615	-0.615	-0.614	-0.615	-0.617	-0.619	-0.623	-0.629	-0.643	-0.672	-0.698	-0.704	-0.705
C(4)	-0.603	-0.603	-0.604	-0.604	-0.605	-0.601	-0.601	-0.601	-0.601	-0.601	-0.602	-0.604	-0.606	-0.608	-0.611	-0.616	-0.625	-0.644	-0.694	-0.702	-0.706
H(5)	0.218	0.219	0.220	0.222	0.224	0.243	0.246	0.250	0.253	0.258	0.262	0.268	0.275	0.283	0.294	0.306	0.321	0.333	0.291	0.283	0.279
H(6)	0.215	0.216	0.217	0.219	0.220	0.220	0.223	0.225	0.228	0.232	0.236	0.241	0.246	0.254	0.262	0.273	0.286	0.294	0.288	0.286	0.282
H(7)	0.222	0.223	0.223	0.224	0.225	0.253	0.255	0.256	0.258	0.259	0.258	0.261	0.262	0.268	0.274	0.285	0.308	0.345	0.285	0.281	0.280
H(8)	0.224	0.225	0.225	0.226	0.227	0.225	0.227	0.228	0.229	0.230	0.231	0.233	0.235	0.238	0.242	0.248	0.259	0.276	0.372	0.388	0.390
H(9)	0.209	0.211	0.213	0.214	0.216	0.208	0.210	0.212	0.214	0.217	0.220	0.224	0.227	0.232	0.238	0.247	0.255	0.259	0.278	0.279	0.281
H(10)	0.224	0.225	0.225	0.226	0.227	0.228	0.229	0.230	0.231	0.232	0.234	0.236	0.238	0.241	0.245	0.250	0.259	0.270	0.279	0.281	0.282
H(11)	0.219	0.219	0.220	0.220	0.221	0.218	0.219	0.220	0.221	0.223	0.224	0.226	0.228	0.232	0.236	0.243	0.252	0.264	0.267	0.277	0.282
H(12)	0.210	0.212	0.213	0.215	0.217	0.210	0.212	0.214	0.216	0.219	0.222	0.226	0.229	0.234	0.241	0.251	0.270	0.292	0.375	0.386	0.390
H(13)	0.285	0.285	0.285	0.286	0.286	0.283	0.283	0.281	0.279	0.277	0.274	0.270	0.268	0.265	0.265	0.273	0.297	0.335	0.377	0.385	0.395
Cl(14)	-0.258	-0.262	-0.266	-0.270	-0.275	-0.274	-0.279	-0.284	-0.289	-0.295	-0.302	-0.311	-0.322	-0.340	-0.369	-0.421	-0.510	-0.602	-0.654	-0.668	-0.670
Al(15)	1.426	1.427	1.428	1.429	1.429	1.435	1.436	1.437	1.439	1.441	1.443	1.446	1.448	1.453	1.458	1.466	1.477	1.485	1.479	1.476	1.476
C(16)	-0.902	-0.902	-0.902	-0.902	-0.902	-0.901	-0.901	-0.901	-0.900	-0.900	-0.900	-0.899	-0.898	-0.898	-0.896	-0.894	-0.891	-0.888	-0.887	-0.887	-0.887
Cl(17)	-0.552	-0.553	-0.553	-0.554	-0.554	-0.561	-0.561	-0.563	-0.564	-0.566	-0.569	-0.571	-0.575	-0.579	-0.584	-0.593	-0.607	-0.625	-0.659	-0.669	-0.674
Cl(18)	-0.557	-0.557	-0.558	-0.558	-0.559	-0.569	-0.571	-0.574	-0.576	-0.579	-0.580	-0.584	-0.587	-0.592	-0.600	-0.610	-0.628	-0.651	-0.671	-0.670	-0.670
C(19)	-0.595	-0.594	-0.594	-0.594	-0.593	-0.595	-0.595	-0.595	-0.595	-0.595	-0.595	-0.595	-0.595	-0.595	-0.594	-0.593	-0.593	-0.593	-0.593	-0.593	-0.593
H(20)	0.244	0.244	0.243	0.243	0.243	0.244	0.244	0.243	0.243	0.242	0.242	0.242	0.241	0.240	0.238	0.236	0.233	0.229	0.227	0.226	0.226
H(21)	0.245	0.244	0.244	0.244	0.243	0.243	0.243	0.243	0.242	0.242	0.241	0.241	0.240	0.239	0.238	0.235	0.232	0.228	0.227	0.226	0.226
H(22)	0.211	0.211	0.211	0.211	0.210	0.213	0.213	0.213	0.212	0.212	0.212	0.212	0.211	0.211	0.210	0.209	0.207	0.207	0.207	0.206	0.207
H(23)	0.223	0.222	0.222	0.221	0.221	0.222	0.221	0.221	0.220	0.220	0.219	0.219	0.218	0.217	0.215	0.212	0.208	0.204	0.201	0.201	0.200
H(24)	0.213	0.213	0.213	0.213	0.213	0.211	0.211	0.211	0.211	0.211	0.211	0.211	0.211	0.211	0.211	0.210	0.210	0.209	0.207	0.207	0.207

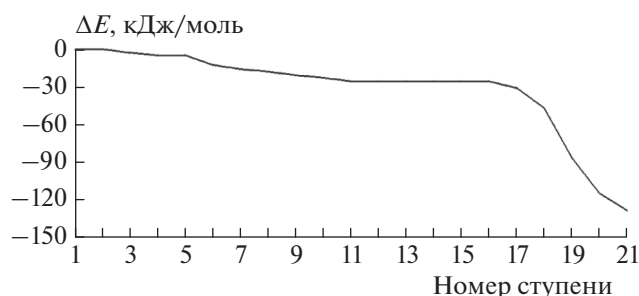


Рис. 9. Изменение общей энергии (ΔE) вдоль координаты реакции взаимодействия комплексного катализатора $\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$ – соляная кислота (C_α) с изобутиленом.

тивоион ($\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$)⁻. При этом формируется иницирующая частица $\text{H}^{+\delta}(13)$, которая присоединяется к наиболее гидrogenизированному атому изобутилена $\text{C}(1)$. Заряд на иницирующей частице $\text{H}^{+\delta}(13)$ возрастает в процессе реакции от +0.3 до +0.4 (см. табл. 3), что соответствует резкому возрастанию кислотной силы АЦ катализатора в реакционной среде, как и в случае с катализаторами $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2\text{-HOC}_6\text{H}_5$ (см. табл. 1–3, из которых также видно, что закон сохранения заряда четко работает на каждой стадии взаимодействия катализатора и изобутилена). Тепловой эффект реакции равен +129 кДж/моль (см. рис. 9). Реакция экзотермична, носит безбарьерный характер и проходит по схеме акцептирования протона из каталитического комплекса.

Изменение зарядов на атомах, поведение фрагментов реакции, разрывы и формирования новых связей свидетельствуют о том, что реакция иницирования изоолефинов с катализаторами этилалюминийдихлорид–вода и этилалюминийдихлорид–фенол идет по схеме согласованных взаимодействий, а с катализатором этилалюминийдихлорид – соляная кислота – по схеме акцептирования протона из каталитического комплекса. Из табл. 4 видно, что энергия активации иницирования изобутилена при атаке на α -углеродный атом на 50 кДж/моль больше, чем при атаке на β -угле-

родный (катализатор–вода), в реакции фенолом – на 76 кДж/моль, а с соляной кислотой – на 113 кДж/моль, что находится в полном соответствии с правилом Марковникова. Механизмы иницирования при атаке иницирующей частицы на β -углеродный атом аналогичны, но менее энергетически выгодны. Также необходимо отметить (см. табл. 4), что рост энергии активации в ряду изучаемых катализаторов, как в растворителе (гептан), так и в газовой фазе, способствует увеличению селективности этих инициаторов из фракции C_4 , а это, в свою очередь, находится в полном соответствии с классическим правилом катионной полимеризации олефинов: увеличение кислотной силы АЦ катализаторов электрофильных реакций олигомеризации (полимеризации, теломеризации, изомеризации и т.д.) способствует усилению их активности, но уменьшает селективность их процесса [1]. В данном случае это очевидно еще и потому, что rK_a комплекса $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ гораздо меньше, чем у $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2\text{-HCl}$ [1, 17]. Кроме того, важным моментом является то, что полученные нами значения E_a , равны 76 кДж/моль (без растворителя) и 76–102 кДж/моль (в гептане) в присутствии аквакомплекса алюмоксана как продукта превращения $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ [18] меньше, чем значения E_a , равны 113 кДж/моль (без растворителя) и 92–110 кДж/моль (в гептане) в присутствии исходного аквакомплекса этилалюминийдихлорида. Причем значение E_a аквакомплекса алюмоксана близко к аналогичному значению катализатора $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2\text{-HOC}_6\text{H}_5$, по селективности занимающего промежуточное положение в ряду изучаемых катализаторов, и равно 76%. Следовательно, можно утверждать, что активным центром, максимально ответственным за иницирование процесса олигомеризации (полимеризации, теломеризации, изомеризации и т.д.), является исходный аквакомплекс этилалюминийдихлорида, селективность которого стремится к 100%, а не аквакомплекс алюмоксана.

Таблица 4. Энергии активации (E_a), тепловые эффекты (Q) и селективность (S) реакции иницирования изобутилена из фракции C_4 (катализатор этилалюминийдихлорид – вода/фенол/соляная кислота)

Субстрат	Катализатор	Координата реакции Н– C_α		Координата реакции Н– C_β	S , %
		E_a^* , кДж/моль	E_a^{**} , кДж/моль	E_a^* , кДж/моль	
Изобутилен	$\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{-H}_2\text{O}$	113	92–110	161	100
	$\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{-HOC}_6\text{H}_5$	79	76–79	155	79
	$\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{-HCl}$	0	0	113	53

* Без растворителя.

** В гептане.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, был изучен механизм инициирования изобутилена в присутствии комплексных катализаторов этилалюминийдихлорид–вода, этилалюминийдихлорид–фенол, этилалюминийдихлорид – соляная кислота. Оценена энергетика этих реакций, получены значения ее энергетического барьера и энтальпии. Показано, что энергия активации инициирования изобутилена при атаке на α -углеродный атом больше, чем на β -углеродный. Установлено, что изученные реакции имеют барьерный характер и в присутствии катализатора с водой (реакция экзотермична) и фенолом (реакция эндотермична) идут по схеме согласованных взаимодействий. В присутствии же соляной кислотой реакция безбарьерна, экзотермична и представляет собой обычное акцептирование протона из каталитического комплекса. Очевидно, что полученные данные квантовохимических расчетов механизма инициирования изобутилена в присутствии катализаторов этилалюминийдихлорид–вода (фенол, соляная кислота) могут способствовать более глубокому пониманию селективности действия этих инициаторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бабкин В.А., Заиков Г.Е., Минскер К.С.* Квантовохимический аспект катионной полимеризации олефинов. Уфа: Гилем, 1996.
2. *Петрова В.Д., Ржевская Н.Н., Щербакова Н.В., Сангалов Ю.А., Минскер К.С.* // Докл. АН СССР. 1977. Т. 233. № 4. С. 602.
3. *Петрова В.Д., Ржевская Н.Н., Щербакова Н.В., Сангалов Ю.А., Минскер К.С.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. № 6. С. 1373.
4. *Разуваев Г.А., Сангалов Ю.А., Ясман Ю.Б., Минскер К.С.* // Докл. АН СССР. Сер. хим. 1978. Т. 239. № 2. С. 338.
5. *Кольцов Н.И.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 23; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2009006X>
6. *Тереза А.М., Агафонов Г.Л., Андержанов Э.К. и др.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 8. С. 58; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20080129>
7. *Тарасов Д.Н., Тигер Р.П.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 5. С. 45; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19050133>
8. *Волохов В.М., Зюбина Т.С., Волохов А.В. и др.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 1. С. 3; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21010131>
9. *Цирельсон В.Г.* Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела. М.: Бином, 2010.
10. *Babkin V.A., Andreev D.S., Ignatov A.V. et al.* // Oxid. Commun. 2019. V. 42. № 1. P. 56.
11. *Babkin V.A., Kozhuhova A.V., Vashuta Yu.A. et al.* // Oxid. Commun. 2019. V. 42. № 1. P. 275.
12. *Babkin V.A., Andreev D.S., Ignatov A.V. et al.* // Oxid. Commun. 2020. V. 43. № 1. P. 24.
13. *Babkin V.A., Andreev D.S., Ignatov A.V.* // Oxid. Commun. 2020. V. 43. № 2. P. 171.
14. *Granovsky A.A.* Firefly version 8 // 2013; <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
15. *Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A.* // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
16. *Bode V.M., Gordon M.S.* // J. Molec. Graphics. 1998. № 16. P. 133.
17. *Olah G.A.* Friedel-Crafts Chemistry. N.Y.: J. Wiley and Sons, 1973.
18. *Pasynkiewicz S., Boleslawski M., Sadownik A.* // J. Organomet. Chem. 1976. V. 113. № 4. P. 303.