



DOI: <http://dx.doi.org/10.15688/jvolsu10.2016.2.5>

УДК 547.64:544.183.26

ББК 24.239

ОБ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЕ МОНОМЕРОВ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 4,6-ДИМЕТИЛИНДЕНА И 5,7-ДИМЕТИЛИНДЕНА

Владимир Александрович Бабкин

Доктор химических наук, профессор, академик РАЕН,
академик Международной академии «Контенант»,
Себряковский филиал Волгоградского государственного
архитектурно-строительного университета
babkin_v.a@mail.ru
ул. Мичурина, 21, 403343 г. Михайловка, Российская Федерация

Дмитрий Сергеевич Андреев

Аспирант,
Себряковский филиал Волгоградского государственного
архитектурно-строительного университета
power_words@mail.ru
ул. Мичурина, 21, 403343 г. Михайловка, Российская Федерация

Владислав Владимирович Петров

Студент,
Себряковский филиал Волгоградского государственного
архитектурно-строительного университета
motovlad2013@yandex.ru
ул. Мичурина, 21, 403343 г. Михайловка, Российская Федерация

Олег Владиславович Стоянов

Доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой технологии пластических масс,
Казанский национальный исследовательский технологический университет
stoyanov@mail.ru
ул. К. Маркса, 68, 420015 г. Казань, Российская Федерация

Аннотация. В настоящей статье представлены квантово-химические расчеты молекул 4,6-диметилиндена и 5,7-диметилиндена методом PM3 с оптимизацией геометрии по всем параметрам градиентным методом. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этих соединений. Теоретически оценена их кислотная сила ($pK_a = 23$). Установлено, что молекулы 4,6-диметилиндена и 5,7-диметилиндена относятся к классу очень слабых кислот ($pK_a > 14$).

Ключевые слова: квантово-химический расчет, метод PM3, 4,6-диметилинден, 5,7-диметилинден, кислотная сила.

Введение

Первые исследования по катионной полимеризации мономеров 4,6-диметилиндена и 5,7-диметилиндена были выполнены еще в начале 70-х гг. XX столетия. Например, в работах [10; 11] изучали влияние различных кислот Льюиса (TiCl_4 , $\text{BF}_3 \cdot \text{OR}_2$ и SbCl_5 , AlBr_3 , SbCl_5) и H_2SO_4 в метилхлориде при -20 и -72 °C на выход и характеристическую вязкость поли-4,6-диметилиндена. Наибольшую вязкость имели продукты, полученные с $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$. В присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{OR}_2$ температура не сильно влияет на характеристическую вязкость. Также относительно высокомолекулярные продукты получены и в присутствии TiCl_4 . С этой кислотой Льюиса наибольшее значение M_n (молекулярная масса полимера) 20 000 при -30 °C и 120 000 при -72 °C. Энтальпия полимеризации составляла $18,5 \pm 0,9$ ккал/моль. Эти же авторы (Марешаль и соотрудники) [8] первыми синтезировали мономер 5,7-диметилиндена и изучили его катионную полимеризацию. Авторы использовали различные кислоты Льюиса, например TiCl_4 , SnCl_4 , AlBr_3 и SbCl_5 , в 1,2-дихлорэтаноле или метилхлориде при -30 и -72 °C. В присутствии этих инициаторов были получены продукты сравнительно низкого молекулярного веса, и полимеризация совсем не проходила в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ и $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$. При -30 °C в присутствии TiCl_4 этот мономер сополимеризуется с инденом, константы сополимеризации имеют следующие значения: $r_{5,7\text{-диМ...}} = 3,80 \pm 0,04$, $r_{\text{ин}} = 0,10 \pm 0,05$. Очевидно, по отношению к катиону индена 5,7-диметилинден гораздо активнее, чем сам инден. Это весьма неожиданный и трудно объяснимый результат. В публикации [10] Марешаль привел данные по исследованию влияния различных условий на выход и среднечисловой молекулярный вес поли-5,7-диметилиндена. Среди использованных активных инициаторов, например TiCl_4 , SnCl_4 , AlBr_3 , SbCl_5 , и H_2SO_4 , продукт с относительно высокой характеристической вязкостью при 100 %-м выходе был получен в присутствии AlBr_3 в метилхлориде при -30 °C и при -72 °C [4; 8; 10; 11]. Другая информация по полимеризации этих мономеров практически отсутствует. И осо-

бенно это касается механизмов элементарных актов этих процессов, и в частности, механизмов иницирования, роста и обрыва материальной цепи на электронном уровне. Первым шагом в решении этого комплекса задач является изучение геометрического и электронного строения этих мономеров, что в дальнейших исследованиях, очевидно, позволит выработать стратегию изучения механизмов элементарных актов. Теоретическими и, в частности, методом квантовой химии MNDO уже предприняты первые попытки изучения геометрического и электронного строения этих соединений [1; 2].

Однако геометрическое и электронное строение мономеров катионной полимеризации 4,6-диметилиндена и 5,7-диметилиндена лучше изучать квантово-химическим методом PM3, специально параметризованным для расчета многовалентных атомов и циклических соединений [6], к которым и относятся исследуемые мономеры.

В связи с этим, целью настоящей работы является квантово-химический расчет изучаемых мономеров 4,6-диметилиндена и 5,7-диметилиндена PM3 с оптимизацией геометрии по всем параметрам градиентным методом, встроенным в программу Firefly [7], который частично основан на исходном коде GAMESS (US) [12], в приближении изолированной молекулы в газовой фазе и теоретической оценки их кислотной силы. Для визуального представления модели молекулы использовалась программа MacMolPlt [9].

Результаты расчетов

Оптимизированное геометрическое и электронное строение и квантово-химические характеристики молекул 4,6-диметилиндена и 5,7-диметилиндена, полученные методом PM3, показаны на рисунках 1–2 и в таблицах 1–3. Используя формулу $pK_a = 42,936 - 165,11q_{\text{max}}^{\text{H}^+}$, полученную авторами по методике [5] ($q_{\text{max}}^{\text{H}^+} = +0,12$ – максимальный заряд на атомах водорода данных молекул; pK_a – универсальный показатель кислотности, см. табл. 1–3), находим значение кислотной силы, равное $pK_a = 23$.



Рис. 1. Геометрическое и электронное строение молекулы 4,6-диметилиндана (метод РМ3) ($E_0 = -143\,547$ кДж/моль)

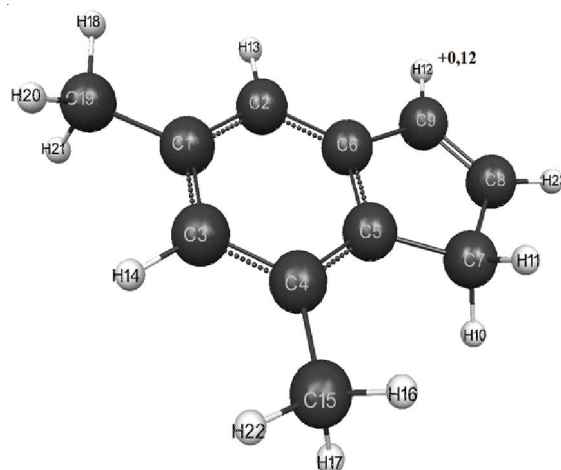


Рис. 2. Геометрическое и электронное строение молекулы 5,7-диметилиндана (метод РМ3) ($E_0 = -143\,548$ кДж/моль)

Таблица 1

Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы 4,6-диметилиндана (метод РМ3)

Длины связей	R, Å	Валентные углы	Град	Атом	Заряды на атомах молекулы
C(2)-C(1)	1,40	C(2)-C(1)-C(3)	122	C(1)	-0,11
C(2)-C(19)	1,48	C(1)-C(3)-C(4)	120	C(2)	-0,04
C(3)-C(1)	1,39	C(3)-C(4)-C(5)	118	C(3)	-0,07
C(3)-C(15)	1,49	C(2)-C(6)-C(5)	121	C(4)	-0,09
C(4)-C(3)	1,40	C(1)-C(2)-C(6)	118	C(5)	-0,08
C(5)-C(4)	1,38	C(4)-C(5)-C(6)	121	C(6)	-0,07
C(6)-C(2)	1,39	C(4)-C(5)-C(7)	130	C(7)	-0,02
C(6)-C(5)	1,42	C(6)-C(5)-C(7)	109	C(8)	-0,16
C(7)-C(5)	1,50	C(5)-C(7)-C(8)	103	C(9)	-0,09
C(8)-C(7)	1,51	C(6)-C(9)-C(8)	109	H(10)	+0,08
C(9)-C(8)	1,35	C(2)-C(6)-C(9)	131	H(11)	+0,08
C(9)-C(6)	1,46	C(5)-C(6)-C(9)	108	H(12)	+0,12
H(10)-C(7)	1,11	C(7)-C(8)-C(9)	111	H(13)	+0,11
H(11)-C(7)	1,11	C(5)-C(7)-H(10)	112	H(14)	+0,11
H(12)-C(9)	1,09	C(8)-C(7)-H(10)	112	C(15)	-0,07
H(13)-C(1)	1,10	C(5)-C(7)-H(11)	112	H(16)	+0,05
H(14)-C(4)	1,09	C(8)-C(7)-H(11)	112	H(17)	+0,05
H(16)-C(15)	1,10	H(10)-C(7)-H(11)	107	H(18)	+0,05
H(17)-C(15)	1,10	C(6)-C(9)-H(12)	123	C(19)	-0,06
H(18)-C(19)	1,10	C(8)-C(9)-H(12)	127	H(20)	+0,05
H(20)-C(19)	1,10	C(2)-C(1)-H(13)	119	H(21)	+0,05
H(21)-C(19)	1,10	C(3)-C(1)-H(13)	120	H(22)	+0,04
H(22)-C(15)	1,10	C(3)-C(4)-H(14)	121	H(23)	+0,11
H(23)-C(8)	1,09	C(5)-C(4)-H(14)	121		
		C(1)-C(3)-C(15)	120		
		C(4)-C(3)-C(15)	119		
		C(3)-C(15)-H(16)	111		
		C(3)-C(15)-H(17)	111		
		H(16)-C(15)-H(17)	107		
		C(2)-C(19)-H(18)	112		

Окончание таблицы 1

Длины связей	R, Å	Валентные углы	Град	Атом	Заряды на атомах молекулы
		C(1)-C(2)-C(19)	120		
		C(6)-C(2)-C(19)	122		
		C(2)-C(19)-H(20)	111		
		H(18)-C(19)-H(20)	108		
		C(2)-C(19)-H(21)	111		
		H(20)-C(19)-H(21)	108		
		H(18)-C(19)-(21)	108		
		C(3)-C(15)-H(22)	112		
		H(17)-C(15)-H(22)	108		
		H(16)-C(15)-H(22)	108		
		C(7)-C(8)-H(23)	122		
		C(9)-C(8)-H(23)	127		

Таблица 2

Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы 5,7-диметилиндена (метод РМЗ)

Длины связей	R, Å	Валентные углы	Град	Атом	Заряды на атомах молекулы
C(1)-C(19)	1,49	C(2)-C(1)-C(3)	121	C(1)	-0,08
C(2)-C(1)	1,40	C(1)-C(3)-C(4)	121	C(2)	-0,08
C(3)-C(1)	1,40	C(3)-C(4)-C(5)	118	C(3)	-0,11
C(4)-C(3)	1,40	C(2)-C(6)-C(5)	121	C(4)	-0,05
C(4)-C(15)	1,48	C(1)-C(2)-C(6)	118	C(5)	-0,10
C(5)-C(4)	1,39	C(4)-C(5)-C(6)	121	C(6)	-0,05
C(6)-C(2)	1,38	C(4)-C(5)-C(7)	130	C(7)	-0,02
C(6)-C(5)	1,41	C(6)-C(5)-C(7)	109	C(8)	-0,15
C(7)-C(5)	1,50	C(5)-C(7)-C(8)	103	C(9)	-0,10
C(8)-C(7)	1,51	C(6)-C(9)-C(8)	109	H(10)	+0,08
C(9)-C(8)	1,35	C(2)-C(6)-C(9)	131	H(11)	+0,08
C(9)-C(6)	1,46	C(5)-C(6)-C(9)	108	H(12)	+0,12
H(10)-C(7)	1,11	C(7)-C(8)-C(9)	111	H(13)	+0,11
H(11)-C(7)	1,11	C(5)-C(7)-H(10)	112	H(14)	+0,11
H(12)-C(9)	1,09	C(8)-C(7)-H(10)	112	C(15)	-0,06
H(13)-C(2)	1,09	C(5)-C(7)-H(11)	112	H(16)	+0,04
H(14)-C(3)	1,10	C(8)-C(7)-H(11)	112	H(17)	+0,05
H(16)-C(15)	1,10	H(10)-C(7)-H(11)	107	H(18)	+0,04
H(17)-C(15)	1,10	C(6)-C(9)-H(12)	123	C(19)	-0,06
H(18)-C(19)	1,10	C(8)-C(9)-H(12)	128	H(20)	+0,04
H(20)-C(19)	1,10	C(1)-C(2)-H(13)	121	H(21)	+0,05
H(21)-C(19)	1,10	C(6)-C(2)-H(13)	121	H(22)	+0,04
H(22)-C(15)	1,10	C(1)-C(3)-H(14)	119	H(23)	+0,11
H(23)-C(8)	1,09	C(4)-C(3)-H(14)	119		
		C(3)-C(4)-C(15)	121		
		C(5)-C(4)-C(15)	121		
		C(4)-C(15)-(16)	111		
		C(4)-C(15)-H(17)	111		
		H(16)-C(15)-(17)	107		
		C(1)-C(19)-H(18)	112		
		C(2)-C(1)-C(19)	120		
		C(3)-C(1)-C(19)	120		
		C(1)-C(19)-H(20)	112		
		H(18)-C(19)-H(20)	108		
		C(1)-C(19)-H(21)	110		

Длины связей	R, Å	Валентные углы	Град	Атом	Заряды на атомах молекулы
		H(20)-C(19)-H(21)	108		
		H(18)-C(19)-H(21)	108		
		C(4)-C(15)-H(22)	112		
		H(17)-C(15)-H(22)	108		
		H(16)-C(15)-H(22)	108		
		C(7)-C(8)-H(23)	122		
		C(9)-C(8)-H(23)	127		

Таблица 3

**Общая энергия (E_0 , кДж/моль),
максимальный заряд
на атоме водорода ($q_{\max}^{\text{H}^+}$)
и универсальный показатель
кислотности (pK_a) мономеров
(метод РМЗ)**

№ п/п	Мономер	E_0	$q_{\max}^{\text{H}^+}$	pK_a
1	4,6-диметилиндена	-143 547	+0,12	23
2	5,7-диметилиндена	-143 548	+0,12	23

Заключение

В настоящей работе впервые был выполнен квантово-химический расчет молекул 4,6-диметилиндена и 5,7-диметилиндена квантово-химическим методом РМЗ. Определено оптимизированное геометрическое и электронное строение этих соединений. Теоретически оценена их кислотная сила ($pK_a = 23$). Эти данные качественно находятся в хорошем соответствии с данными, представленными в работе [3], что свидетельствует о более корректном выборе метода РМЗ для оценки кислотной силы изучаемых инденов, чем, например, в работах [1–2]. Кроме того, показано, что изучаемые мономеры 4,6-диметилиндена и 5,7-диметилиндена относятся к классу очень слабых Н-кислот (так как $pK_a > 14$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бабкин, В. А. Квантово-химический расчет молекулы 4,6-диметилиндена / В. А. Бабкин, К. Н. Садыков // Квантово-химический расчет уникальных молекулярных систем : сб. ст. каф. МиЕНД СФ ВолгГАСУ. – Волгоград : Изд-во ВолГУ, 2010. – Т. 3. – С. 189–192.

2. Бабкин, В. А. Квантово-химический расчет молекулы 5,7-диметилиндена / В. А. Бабкин, К. Н. Садыков // Квантово-химический расчет уникальных молекулярных систем : сб. ст. каф. МиЕНД СФ ВолгГАСУ. – Волгоград : Изд-во ВолГУ, 2010. – Т. 3. – С. 184–186.

3. Белл, Р. Протон в химии / Р. Белл. – М. : Мир, 1977. – 381 с.

4. Кеннеди, Дж. Катионная полимеризация олефинов / Дж. Кеннеди. – М., 1978. – 431 с.

5. О корреляционной зависимости универсального показателя кислотности с максимальным зарядом на атоме водорода Н-кислот. Метод АМ1 / В. А. Бабкин, Д. С. Андреев, В. Т. Фомищев, Г. Е. Заиков, Э. Р. Мухамедзянова // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – № 10. – С. 15–18.

6. Цирельсон, В. Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела / В. Г. Цирельсон. – М. : Бинум, 2010. – 422 с.

7. Alex, A. Granovsky, Firefly version 8 / A. Alex. – Electronic text data. – Mode of access: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>. – Title from screen.

8. Anton, A. Confidence intervals for copolymerization reactivity ratios determined / A. Anton, J. Zweegers, E. Marechal // Bull. Soc. Chim. France. – 1970. – P. 1466.

9. Bode, B. M. MacMolPlt: A Graphical User Interface for GAMESS / B. M. Bode, M. S. Gordon // J. Molec. Graphics. – 1998. – № 16. – P. 133–138.

10. Marechal, E. Polymeric Dyes-Synthesis, Properties and Uses / E. Marechal // J. Polymer Sci. – 1970. – Vol. A-1. – № 8. – P. 2867.

11. Marechal, E. Sigwalt Synthesis of Poly(indene-g-isobutylene) by Cationic Techniques / E. Marechal, P. Evard, P. // Bull. Soc. Chim. France. – 1981. – P. 2247–2250.

12. Shmidt, M. W. General Atomic and Molecular Electronic Structure System / M. W. Shmidt, K. K. Baldrosge, J. A. Elbert [et al.] // J. Comput. Chem. – 1993. – Vol. 14. – P. 1347–1363.

REFERENCES

1. Babkin V.A., Sadykov K.N. Kvantovokhimicheskiy raschet molekuly 4,6-dimetilindena [Quantum-Chemical Calculation of Molecule 4,6-Dimethylindene]. *Kvantovo-khimicheskiy raschet unikalnykh molekulyarnykh sistem: sb. st. kaf. MiEND SF VolgGASU* [Quantum Chemical Calculations of Unique Molecular Systems: Collected Articles of MiEND SF VolgGASU Department]. Volgograd, Izd-vo VolGU, 2010, vol. 3, pp. 189-192.

2. Babkin V.A., Sadykov K.N. Kvantovokhimicheskiy raschet molekuly 5,7-dimetilindena [Quantum-Chemical Calculation of Molecule 5,7-Dimethylindene]. *Kvantovo-khimicheskiy raschet unikalnykh molekulyarnykh sistem: sb. st. kaf. MiEND SF VolgGASU* [Quantum Chemical Calculations of Unique Molecular Systems: Collected Articles of MiEND SF VolgGASU Department]. Volgograd, Izd-vo VolGU, 2010, vol. 3, pp. 184-186.

3. Bell R. *Proton v khimii* [The Proton in Chemistry]. Moscow, Mir Publ., 1977. 381 p.

4. Kennedi Dzh. *Kationnaya polimerizatsiya olefinov* [Cationic Polymerization of Olefins]. Moscow, 1978. 431 p.

5. Babkin V.A., Andreev D.S., Fomichev V.T., Zaikov G.E., Mukhamedzyanova E.R. O korrelyatsionnoy zavisimosti universalnogo pokazatelya kislotsnosti s maksimalnym zaryadom na atome vodoroda N-kislot.

Metod AM1 [On Correlation of Universal pH With a Maximum Charge on the Hydrogen Atom of N-Acids. Method AM1]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2012, no. 10, pp. 15-18.

6. Tsirelson V.G. *Kvantovaya khimiya. Molekuly, molekulyarnye sistemy i tverdye tela* [Quantum Chemistry. Molecules, Molecular Systems and Solids]. Moscow, Binom Publ., 2010. 422 p.

7. Alex A. *Granovsky, Firefly version 8*. Available at: [www http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html).

8. Anton A., Zwegers J., Marechal E. Confidence intervals for copolymerization reactivity ratios determined. *Bull. Soc. Chim. France*, 1970, p. 1466.

9. Bode B.M., Gordon M.S. MacMolPlt: A Graphical User Interface for GAMESS. *J. Molec. Graphics*, 1998, no. 16, pp. 133-138.

10. Marechal E. Polymeric Dyes-Synthesis, Properties and Uses *J. Polymer Sci.*, 1970, vol. A-1, no. 8, p. 2867.

11. Marechal E., Evard P., Sigwalt P. Synthesis of poly(indene-g-isobutylene) by cationic techniques. *Bull. Soc. Chim. France*, 1981, pp. 2247-2250.

12. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General Atomic and Molecular Electronic Structure System. *J. Comput. Chem.*, 1993, vol. 14, pp. 1347-1363.

ON ELECTRON STRUCTURE OF MONOMERS OF CATION
POLYMERIZATION OF 4,6-DIMETHYLINDENE
AND 5,7-DIMETHYLINDENE

Vladimir Aleksandrovich Babkin

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Academician of RANS,
Academician of International Academy "Kontenant",
Sebryakovsky Branch of Volgograd State University of Architecture and Civil Engineering
babkin_v.a@mail.ru
Michurina St., 21, 403343 Mikhaylovka, Russian Federation

Dmitriy Sergeevich Andreev

Postgraduate Student,
Sebryakovsky Branch of Volgograd State University of Architecture and Civil Engineering
power_words@mail.ru
Michurina St., 21, 403343 Mikhaylovka, Russian Federation

Vladislav Vladimirovich Petrov

Student,
Sebryakovsky Branch of Volgograd State University of Architecture and Civil Engineering
motovlad2013@yandex.ru
Michurina St., 21, 403343 Mikhaylovka, Russian Federation

Oleg Vladislavovich Stoyanov

Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of Department of Technology of Plastic Masses,
Kazan National Research Technological University
stoyanov@mail.ru
K. Marks St., 68, 420015 Kazan, Russian Federation

Abstract. The first studies on cationic polymerization of monomers 4,6-dimethylindene and 5,7-dimethylindene were carried out in the early 1970s. The highest viscosity had the products obtained by $\text{BF}_8 \cdot \text{OMe}_2$. In the presence of $\text{BF}_8 \cdot \text{OR}_2$ temperature does not affect the inherent viscosity. Relatively high molecular weight characterizes the products obtained in the presence of TiCl_4 . With this Lewis acid, the greatest value of M_n (molecular weight of the polymer) 20 000 at -30°C and 120,000 at -72°C . The enthalpy of polymerization was $18,5 \pm 0,9$ kcal/mol.

However, geometric and electronic structure of monomers of the cationic polymerization of 4,6-dimethylindene and 5,7-dimethylindene are better to study by quantum-chemical PM3 method specifically parameterized for the calculation of multivalent atoms and cyclic compounds, which the investigated monomers belong to.

In this regard, the aim of the present work is quantum-chemical calculation study of the monomer 4,6-dimethylindene and 5,7-dimethylindene PM3 optimization of geometry on all parameters gradient descent method embedded in the program, which is partly based on the source code GAMESS (US), in the approximation of isolated molecules in the gas phase and theoretical evaluation of their acid strength. For a visual representation of the model molecule we used the program MacMolPlt.

In the present work we first performed quantum-chemical calculation of molecules of 4,6-dimethylindene and 5,7-dimethylindene based on quantum-chemical method PM3. We determined the optimized geometrical and electronic structure of these compounds and evaluated theoretically their acid strength ($\text{pK}_a = 23$). Furthermore, it is shown that the studied monomers 4,6-dimethylindene and 5,7-dimethylindene belong to the class of very weak H-acids (because $\text{pK}_a > 14$).

Key words: quantum-chemical calculation, PM3 method, 4,6-dimethylindene, 5,7-dimethylindene, acid strength.