

УДК 547.538.141 : 546.12

О МЕХАНИЗМЕ ИНИЦИИРОВАНИЯ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ *n*-ЭТИЛСТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСНОГО КАТАЛИЗАТОРА ФТОРИД БОРА – ВОДА

Бабкин В.А.¹, Андреев Д.С.¹, Игнатов А.В.¹, Лисина Л.М.¹,
Титова Е.С.^{2,3}, Денисюк А.Р.⁴, Рахимов А.И.², Фомичёв В.Т.⁵,
Прочухан К.Ю.⁶, Заиков Г.Е.⁷.

¹ Себряковский филиал Волгоградского государственного технического университета,
403343 Волгоградская область, Михайловка, ул. Мичурина, 21, e-mail: babkin_v.a@mail.ru

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

³ Волгоградский государственный медицинский университет
400131 Волгоград, пл. Павших Борцов, 1

⁴ Медицинский колледж Волгоградского государственного медицинского университета
400001 Волгоград, ул. КИМ, 18

⁵ Институт архитектуры и строительства Волгоградского государственного
технического университета
400074 Волгоград, ул. Академическая, 1.

⁶ Башгосунiversитет, г. Уфа
450076 Республика Башкортостан, Уфа, ул. Заки Валиди, 32

⁷ Институт биохимической физики, Москва
119334 Москва, ул. Косыгина, 4

Аннотация: Квантово-химическое изучение механизма инициирования катионной полимеризации *n*-этилстирола в присутствии комплексного катализатора фторид бора – вода классическим методом *ab initio* в базисе 6-311G** впервые выполнено. Оптимизация геометрии проведена по всем параметрам стандартным градиентным методом. Изучаемая реакция носит барьерный характер и является экзотермичной. Механизм инициирования представляет собой согласованный процесс. Энергетический барьер при атаке иницирующей частицы на α -углеродный атом изоолефина составляет 262 кДж/моль, тепловой эффект реакции равен 39 кДж/моль.

Ключевые слова: *n*-этилстирол, катализатор фторид бора – вода, механизм инициирования, квантовохимический 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, стиролов и т.д.) эти механизмы до сих пор не изучены. Изучение механизма инициирования является очень важным, так как на этой стадии можно управлять процессом полимеризации. Особенно это касается механизмов на электронном наноуровне. В связи с этим, целью настоящей работы является исследование механизма инициирования изоолефина п-этилстирол в присутствии аквакомплекса фторида бора.

Методическая часть

Механизм инициирования катионной полимеризации п-этилстирола в присутствии комплексного катализатора изучался по методике, описанной в работах [3-4]. Программное обеспечение использовалось такое же, как в [5-7] для расчёта методом *ab initio*/6-311G ** [8]. В качестве координат реакции были выбраны длины связей исследуемой молекулярной системы R_{C1H24} и R_{C2O23} (рис. 1).

Обсуждение результатов

Механизм инициирования п-этилстирола в присутствии комплексного катализатора $BF_3 \cdot H_2O$ при атаке на α -углеродный атом представлена на рис. 1-5. На рис. 1 показана исходная модель взаимодействия п-этилстирола с комплексным катализатором $BF_3 \cdot H_2O$ при атаке иницирующей частицы (протона H_{24}) мономера. На рис. 2 представлено геометрическое и электронное строение активного центра. На рис. 3. показана поверхность взаимодействия мономера с катализатором $BF_3 \cdot H_2O$. На рис. 4. иллюстрируется энергетический профиль реакции. На рис. 5 изображен график изменения зарядов на атомах молекулярной системы при взаимодействии катализатора с мономером вдоль пути реакции R_{C1H24} (кДж/моль. На рис. 6. приведена исходная модель взаимодействия п-этилстирола с комплексным катализатором $BF_3 \cdot$.

Процесс взаимодействия п-этилстирола с комплексным катализатором $BF_3 \cdot H_2O$ при атаке протоном α -углеродного атома мономера можно условно разбить на 3 стадии (аналогично [2]): первая – стадия координации (1-3 ступени), вторая – стадия разрыва π -связи мономера (ступени 4-17) и третья – формирование активного центра (АЦ) (18-23

ступени). На стадии координации координаты реакции R_{C1H24} и R_{C2O23} изменяются в пределах от 3,1 до 2,9 нм и 3,3 до 3,1 нм соответственно. На этой стадии происходит взаимная ориентация комплексного катализатора фторида бора–вода и мономера, и вычисляется угол атаки иницирующей частицы H_{24}^{+d} α -углеродного атома. На стадии разрыва π -связи координаты реакции R_{C1H24} и R_{C2O23} изменяются в пределах от 2,8 до 1,7 нм и 3,0 до 2,0 нм соответственно. На третьей стадии координаты реакции R_{C1H24} и R_{C2O23} изменяются в пределах от 1,6 до 1,1 нм и от 1,9 до 1,5 нм соответственно, происходит формирование активного центра, представляющего собой поляризованный интермедиат – $[BF_3 \cdot OH]^{-d} \dots [C_{(1)} CH_3 \cdot C_9H_{10}]^{+d}$. На стадии координации приближение мономера к катализатору энергетически выгодно, что характеризуется минимумом энергии всей молекулярной системы (E_0). Начиная с 4-й по 17-ю стадии значение E_0 возрастает, а начиная с 18-й стадии начинает резко уменьшаться. Энергетический барьер реакции равен 262 кДж/моль (рис. 4). Уменьшение общей энергии системы напрямую связано с началом взаимодействия иницирующей частицы H^{+d} с α -углеродным атомом п-этилстирола и разрывом π -связи. На третьей стадии взаимодействия общая энергия всей молекулярной системы достигает своего минимума, что свидетельствует о полном формировании активного центра. Реакция является экзотермичной и её тепловой эффект равен 39 кДж/моль.

При атаке иницирующей частицы α -углеродного атома п-этилстирола заряд на атоме водорода H_{24} изменяется в пределах вдоль координат реакции от 0,307 до 0,131. Заряд на атоме C_1 (α -углеродный атом) изменяется в процессе изучаемой реакции, от -0,169 на стадии координации и до -0,206. Максимальное значение -0,433 достигается на стадии разрыва π -связи. Заряд на атоме C_2 на стадии разрыва π -связи отрицательный, и изменяется в пределах от -0,153 до -0,043. В сформированном карбкатионе он равен +0,19. Заряд на атоме кислорода O_{17} в процессе реакции менялся в пределах от -0,442 до -0,538, а в конечной модели карбкатиона он равен -0,517. Остальные заряды в процессе реакции менялись незначительно. В связи с этим мы рассмотрели только изменения зарядов на атомах, которые непосредственно участвовали в реакции иницирования п-этилстирола в присутствии $BF_3 \cdot H_2O$.

Очевидно, что механизм иницирования катионной полимеризации изучаемого мономера в присутствии аквакомплекса фторида бора носит черты согласованных взаимодействий, в процессе реакции одновременно происходит разрыв двух связей – R_{C1H24} и R_{C2O23} и формирование новых связей – R_{C1H24} и R_{C2O23} .

Заклучение

Таким образом, нами впервые выполнен квантово-химический расчёт механизма инициирования катионной полимеризации п-этилстирола в присутствии комплексного катализатора фторид бора – вода классическим методом *ab initio* HF/6-311G**. Оптимизация геометрии проведена по всем параметрам стандартным градиентным методом на каждом шаге взаимодействия при атаках инициирующей частицы на α -углеродные атомы мономера. Установлено, что реакция носит барьерный характер и является экзотермической. Энергетический барьер при атаке инициирующей частицы на α -углеродный атом изоолефина – 262 кДж/моль, тепловой эффект реакции – 39 кДж/моль.

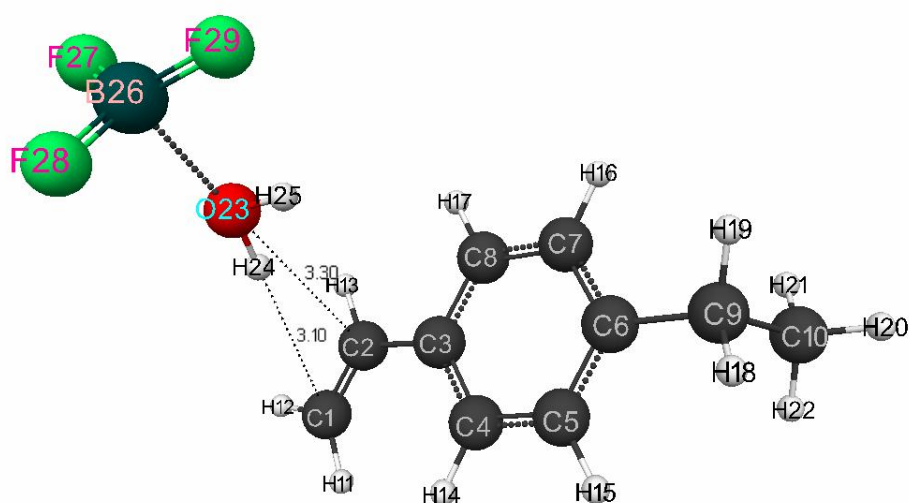


Рис. 1. Исходная модель реакции взаимодействия комплексного катализатора $H_2O \cdot BF_3$ с п-этилстиролом

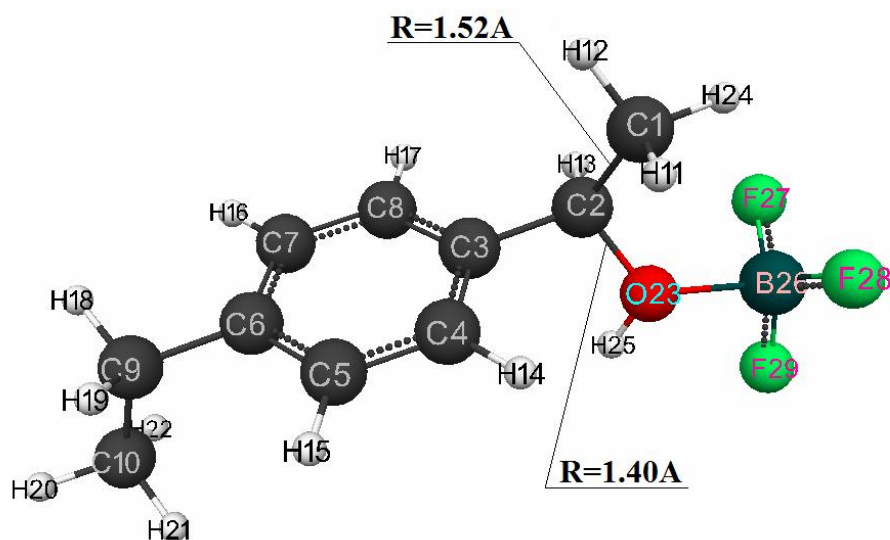


Рис. 2. Результат реакции взаимодействия комплексного катализатора $H_2O \cdot BF_3$ с п-этилстиролом

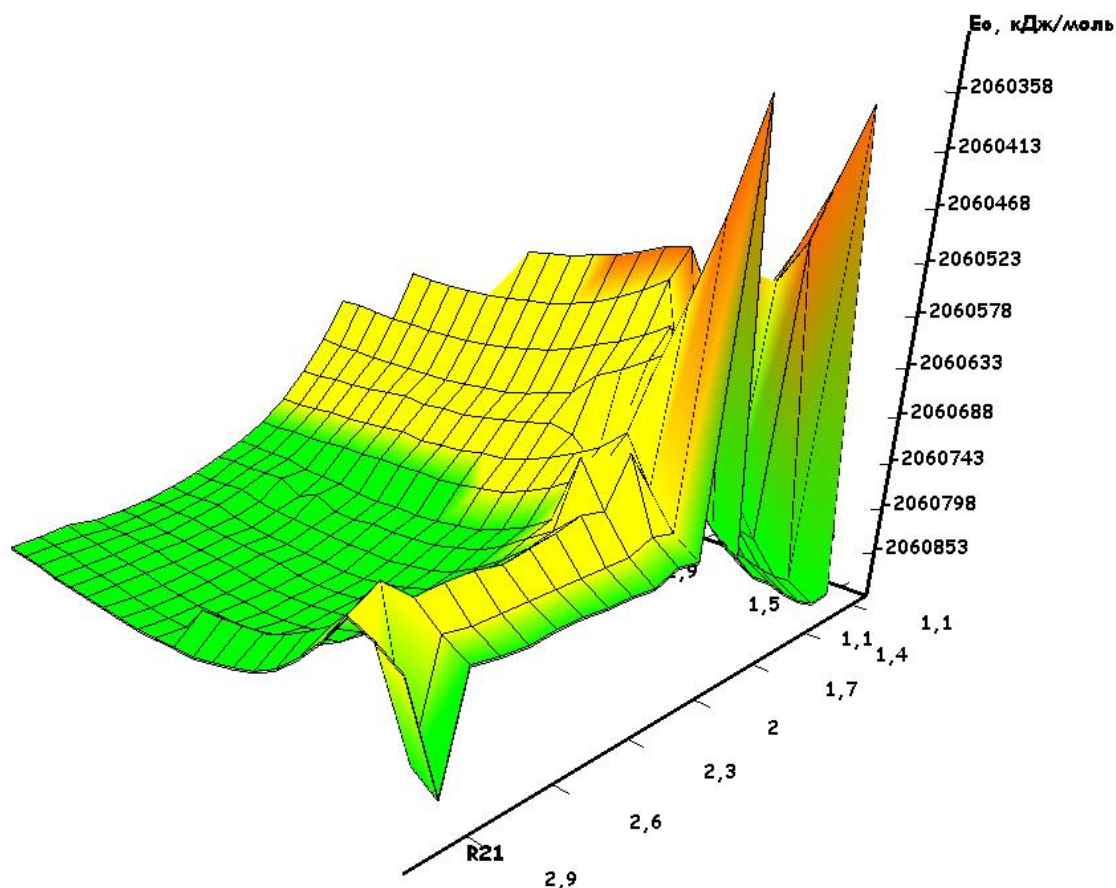


Рис. 3. График изменения общей энергии вдоль пути реакции взаимодействия комплексного катализатора $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ с *n*-этилстиролом

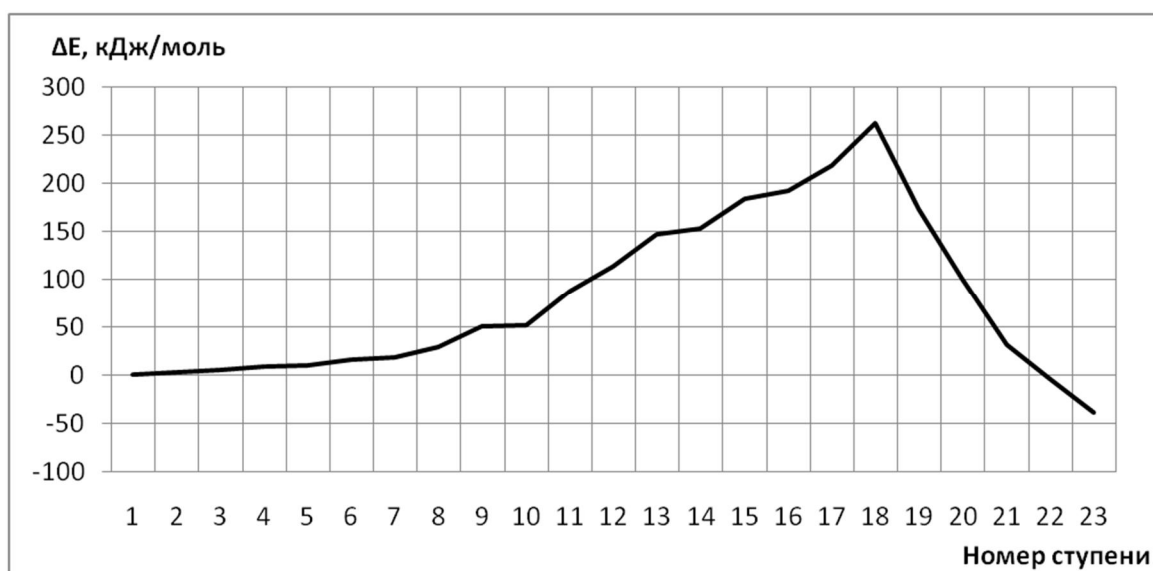


Рис. 4. Изменение общей энергии вдоль пути реакции взаимодействия комплексного катализатора $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ с *n*-этилстиролом



Рис. 5. Изменение зарядов на некоторых атомах вдоль пути реакции взаимодействия комплексного катализатора $H_2O \cdot BF_3$ с *n*-этилстиролом

Список литературы

1. Кеннеди, Дж. Катионная полимеризация олефинов. М., **1978**, 431 с.
2. Бабкин В.А., Заиков Г.Е., Минскер К.С. Квантовохимические аспекты катионной полимеризации олефинов. Академия Наук Республики Башкортостан. Издательство «Гилем», Уфа, **1996**, 188 с.
3. Андреев Д.С., Бабкин В.А., Заиков Г.Е. Квантово-химическое изучение механизма инициирования изоолефина о-метилстирол в присутствии аквакомплекса хлорида алюминия. «Вестник» Казанского технологического университета. **2015**, 18, 1, 28-31.
4. Бабкин В.А., Андреев Д.С., Игнатов А.В., Рахимов А.И., Титова Е.С., Рахимова О.С., Фомичёв В.Т. Квантово-химическое изучение механизма инициирования катионной полимеризации изоолефина 2-метилбутена-1 в присутствии аквакомплекса фторида бора. Fluorine Notes, **2018**, 5(120), 3-4.
5. Granovsky Alex A., Firefly version 8. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>

6. Bode B. M. and M. S. Gordon. MacMolPlt: A Graphical User Interface for GAMESS. Journal of Molecular Graphics. **1998**, 16, 133-138.
7. 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. J., Windus T. L., Dupuis M., Montgomery J. A. General Atomic and Molecular Electronic Structure System. Journal of Computational Chemistry, **1993**, 14, 1347-1363. doi:10.1002/jcc.540141112.
8. Цирельсон В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела. Изд-во «Бином», Москва, **2010**, 496 с.