

УДК 547.538.141: 544.18

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПЛЕКСНОГО КАТАЛИЗАТОРА $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ С *n*-МЕТИЛСТИРОЛОМ В ТОЛУОЛЕ МЕТОДОМ *AB INITIO*

¹Бабкин В.А., ¹Андреев Д.С., ¹Игнатов А.В., ²Белоусова В.С., ^{3,4}Титова Е.С.,
³Рахимов А.И., ³Рахимова Н.А., ⁵Денисюк А.Р., ⁶Фомичев В.Т.

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

² Первый Московский государственный медицинский университет
имени И.М. Сеченова 119991, ул.Трубецкая, 8, корпус 2

³Волгоградский государственный технический университет, 400005 Волгоград, проспект
Ленина, 28 e-mail: organic@vstu.ru

⁴Волгоградский государственный медицинский университет,
400131 пл. Павших Борцов, 1

⁵ Саратовский государственный медицинский университет им. В.И. Разумовского, 410012,
Саратов, ул. Большая Казачья, 112

⁶ Институт архитектуры и строительства Волгоградского государственного
технического университета, 400005 Волгоград, проспект Ленина, 28

Аннотация: Впервые выполнено квантово-химическое изучение протонирования мономера катионной полимеризации *n*-метилстирола в присутствии комплексного катализатора фторид бора – вода в толуоле при стехиометрическом составе смеси 1:1:1 методом *ab initio*. Установлено, что величина энергии активации этой реакции составляет 136 кДж/моль, а тепловой эффект равен 116 кДж/моль.

Ключевые слова: *n*-метилстирол, протонирование, катализатор фторид бора – вода, толуол, тепловой эффект реакции, метод *ab initio*.

Введение

До настоящего времени остаётся неизученным ряд важных фундаментальных вопросов, касающихся протекания элементарных актов катионной полимеризации *n*-метилстирола в присутствии комплексного катализатора $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в толуоле, который часто используется на

практике в качестве индифферентного растворителя [1]. Поэтому целью настоящей работы является изучение механизма протонирования *n*-метилстирола в присутствии этого комплексного катализатора.

Методическая часть

Изучалось протонирование мономера катионной полимеризации *n*-метилстирола в присутствии комплексного катализатора $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в толуоле при стехиометрическом составе смеси 1:1:1 соответственно. В качестве координаты реакции было выбрано расстояние между атомами C(1) и H(20). Расчет выполнялся квантовохимическим методом *ab initio* RHF/6-311G** [2] с оптимизацией геометрии по всем параметрам градиентным методом, встроенным в программу Firefly [3], основанную на исходном коде GAMESS [2, 4]. Метод был выбран в связи с тем, что он достаточно точно позволяет рассчитать энергетические барьеры реакции и активные центры АЦ [4]. Расчеты выполнялись в приближении изолированной молекулы в толуоле в рамках молекулярной модели по методике, подробно описанной в работе [5] и применённой в работах [6- 19]. Для визуального представления молекулы использовалась программа MacMolPlt [10].

Результаты расчетов

Изменения длин связей вдоль координаты взаимодействия, валентных углов, зарядов на атомах молекулярной системы в процессе реакции протонирования *n*-метилстирола в присутствии катализатора $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в толуоле при стехиометрическом составе с 1:1:1 представлены в табл. 1-3.

На рис. 1 показано геометрическое и электронное строение исходной модели *n*-метилстирола. На рис. 2 представлена структура после взаимодействия катализатора с *n*-метилстиролом; на рис. 3 – энергетический профиль данного взаимодействия. На рис. 4 – изменение зарядов на атомах, непосредственно участвовавших во взаимодействии комплексного катализатора $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с *n*-метилстиролом.

Атомы C(1), C(2), H(20), O(21) и B(23) принимают непосредственное участие во взаимодействии. Проанализируем изменение зарядов на этих атомах вдоль координаты реакции.

На стадии координации (1-я стадия, ступени 1-7) заряд на атоме C(1) меняется с -0,219 до -0,254, на стадии формирования активного центра АЦ (2-я стадия, ступени 8-17) – с -0,266 до -0,358, на стадии формирования конечного продукта (3-я стадия, ступени 18-21) – с -0,361 до -0,262.

На 1-й стадии заряд на атоме C(2) меняется с -0,098 до -0,108, на 2-й стадии – с -0,104 до -0,100, на 3-й стадии – с -0,080 до 0,081.

На стадии координации заряд на атоме H(20) меняется с 0,325 до 0,329, на стадии формирования АЦ – с 0,332 до 0,359, на стадии формирования конечного продукта – с 0,360 до 0,213.

На 1-й стадии заряд на атоме O(21) меняется с -0,437 до -0,438, на 2-й стадии – с -0,438 до -0,453, на 3-й стадии – с -0,467 до -0,613.

На стадии координации заряд на атоме B(23) меняется с 0,820 до 0,818, на стадии формирования АЦ – с 0,819 до 0,794, на стадии формирования конечного продукта – с 0,790 до 0,809.

Заряды на атомах толуола (C(27)-C(33) и H(33)-H(40)) вдоль координаты реакции менялись в следующих диапазонах: для C(27)-C(33) – от -0,176 до -0,119, для H(33)-H(40) – от 0,139 до 0,123. В процессе реакции происходит одновременный разрыв связей O(21)-H(20) и превращение C(1)-C(2) π -связи (двойной) в σ -связь (одинарную) и формирование новой связи – C(1)-H(20) и противоиона $[\text{BF}_3 \cdot \text{OH}]^-$ (рис. 2).

Рассчитаны величины энергии активации теплового эффекта реакции. Они составили 136 кДж/моль и 116 кДж/моль соответственно.

Таким образом, изменение зарядов на атомах, поведение фрагментов реакции, разрывы и формирования новых связей в изучаемой реакции свидетельствуют о том, что она идёт по схеме согласованных взаимодействий.

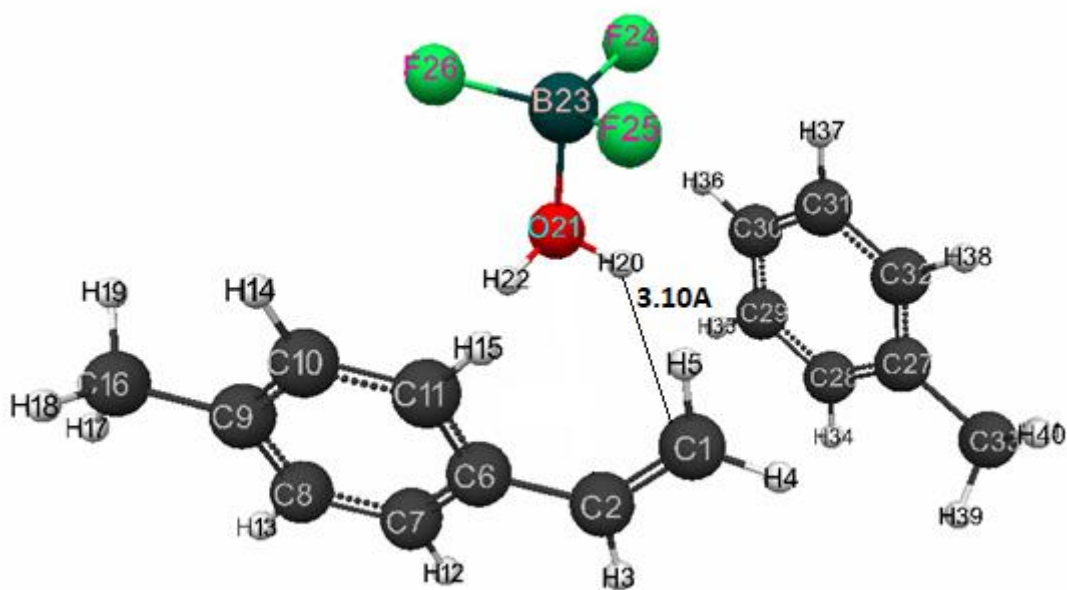


Рисунок 1. Структура исходной модели комплексного катализатора $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с *n*-метилстиролом в толуоле стехиометрического состава 1:1:1.

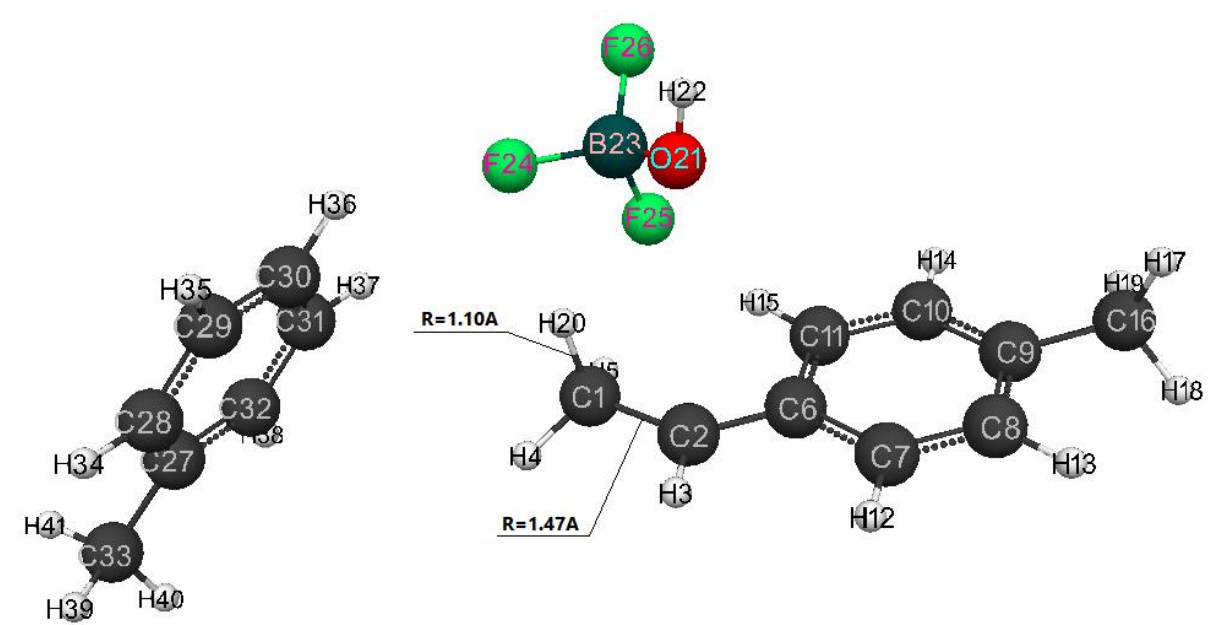


Рисунок 2. Конечная структура взаимодействия комплексного катализатора $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с *n*-метилстиролом в толуоле стехиометрического состава 1:1:1.

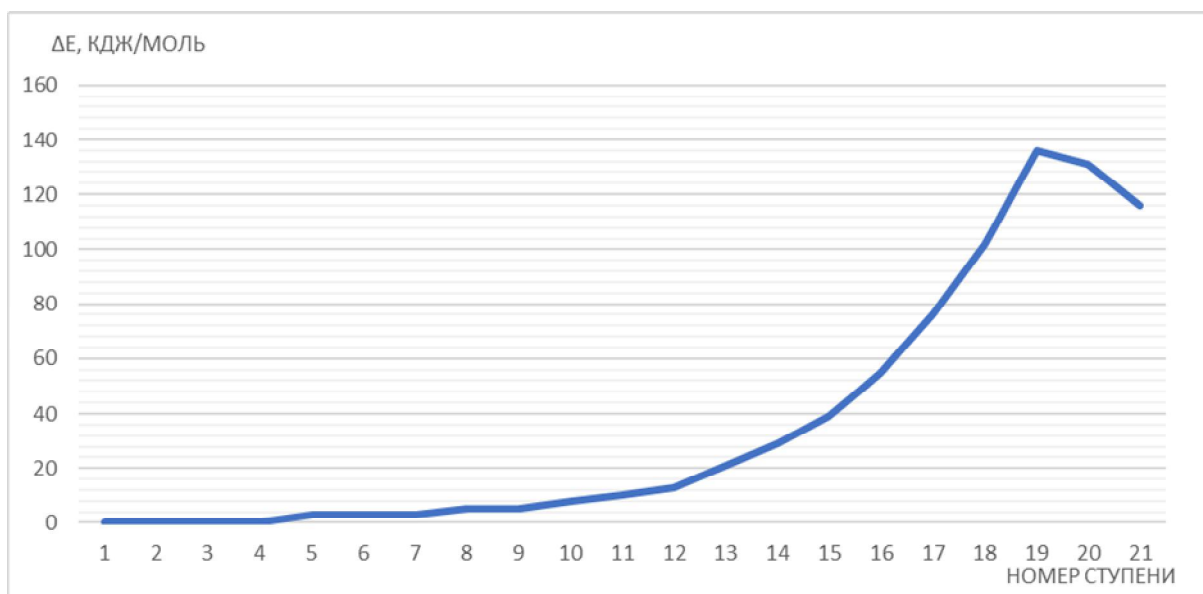


Рисунок 3. Изменение общей энергии (ΔE) протонирования (1-20 степени взаимодействия).

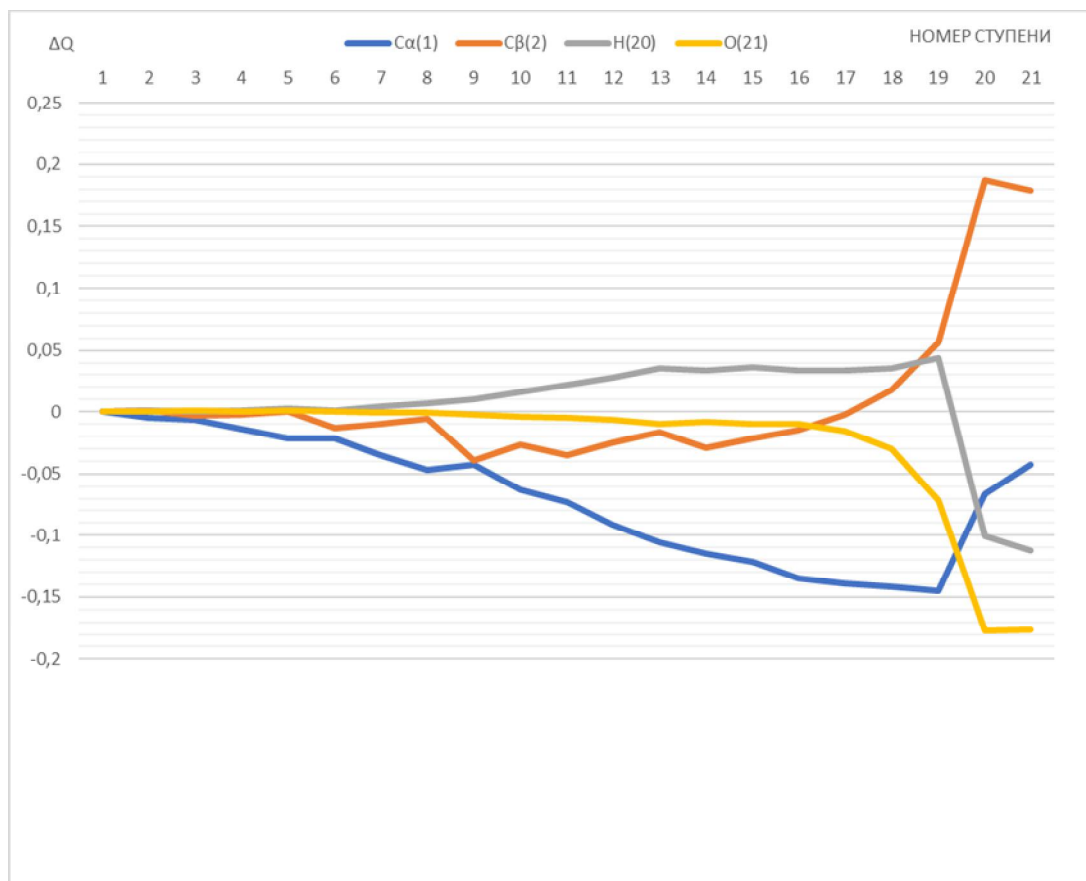


Рисунок 4. Изменение зарядов вдоль координаты реакции.

Таблица 1. Изменение длин связей при протонировании *n*-метилстирола с участием комплексного катализатора $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с в толуоле стехиометрического состава 1:1:1.

[illegible]

20	21
1,46	1,47
1,08	1,08
1,08	1,08
1,08	1,08
1,42	1,42
1,38	1,38
1,42	1,43
1,36	1,36
1,41	1,41
1,39	1,39
1,37	1,37
1,08	1,08
1,07	1,07
1,07	1,07
1,07	1,07
1,50	1,50
1,09	1,09
1,08	1,08
1,08	1,08
1,20	1,10
3,42	3,42
2,46	2,48
0,94	0,94
1,44	1,44
1,40	1,40
1,42	1,42
1,38	1,38
5,27	5,27
1,39	1,39
1,39	1,39

[illegible]

Таблица 2. Изменение валентных углов вдоль координаты реакции протонирования *n*-метилстирола с участием комплексного катализатора $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в толуоле стехиометрического состава 1:1:1.

[illegible]

[illegible]

Продолжение Таблицы 2.

[illegible]

Таблица 3. Изменение зарядов вдоль пути реакции взаимодействия комплексного катализатора $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с *n*-метилстиролом в толуоле стехиометрического состава 1:1:1.

Атом	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C(1)	-0,219	-0,224	-0,226	-0,233	-0,241	-0,241	-0,254	-0,266	-0,262	-0,282
C(2)	-0,098	-0,097	-0,101	-0,100	-0,098	-0,111	-0,108	-0,104	-0,137	-0,125
H(3)	0,100	0,100	0,101	0,102	0,103	0,102	0,103	0,104	0,105	0,106
H(4)	0,120	0,121	0,123	0,125	0,126	0,132	0,133	0,135	0,144	0,145
H(5)	0,135	0,136	0,136	0,139	0,141	0,140	0,144	0,148	0,146	0,152
C(6)	-0,130	-0,132	-0,139	-0,140	-0,143	-0,127	-0,130	-0,134	-0,103	-0,109
C(7)	-0,060	-0,060	-0,060	-0,059	-0,059	-0,054	-0,054	-0,054	-0,048	-0,048
C(8)	-0,077	-0,077	-0,076	-0,076	-0,076	-0,078	-0,079	-0,079	-0,082	-0,082
C(9)	-0,124	-0,124	-0,126	-0,126	-0,126	-0,125	-0,125	-0,125	-0,122	-0,122
C(10)	-0,060	-0,060	-0,062	-0,062	-0,062	-0,070	-0,070	-0,070	-0,080	-0,080
C(11)	-0,143	-0,140	-0,123	-0,119	-0,114	-0,112	-0,104	-0,100	-0,104	-0,096
H(12)	0,093	0,093	0,093	0,093	0,094	0,094	0,094	0,094	0,094	0,094
H(13)	0,092	0,092	0,092	0,092	0,092	0,092	0,092	0,092	0,092	0,092
H(14)	0,101	0,101	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,100	0,098	0,098
H(15)	0,119	0,119	0,116	0,116	0,116	0,117	0,117	0,117	0,124	0,123
C(16)	-0,175	-0,175	-0,175	-0,175	-0,176	-0,176	-0,176	-0,176	-0,176	-0,176
H(17)	0,095	0,095	0,095	0,095	0,096	0,096	0,096	0,096	0,097	0,097
H(18)	0,112	0,112	0,112	0,112	0,112	0,113	0,113	0,114	0,115	0,115
H(19)	0,116	0,116	0,116	0,116	0,116	0,113	0,114	0,114	0,110	0,111
H(20)	0,325	0,326	0,325	0,326	0,328	0,326	0,329	0,332	0,335	0,341
O(21)	-0,437	-0,437	-0,436	-0,437	-0,436	-0,437	-0,438	-0,438	-0,439	-0,441
H(22)	0,336	0,334	0,332	0,331	0,329	0,324	0,323	0,322	0,315	0,314
B(23)	0,820	0,822	0,819	0,821	0,822	0,817	0,818	0,819	0,810	0,810
F(24)	-0,340	-0,339	-0,339	-0,338	-0,337	-0,335	-0,334	-0,334	-0,332	-0,333
F(25)	-0,360	-0,360	-0,359	-0,359	-0,360	-0,356	-0,357	-0,358	-0,354	-0,356
F(26)	-0,340	-0,341	-0,340	-0,341	-0,343	-0,339	-0,342	-0,344	-0,339	-0,342
C(27)	-0,123	-0,124	-0,124	-0,124	-0,125	-0,123	-0,124	-0,124	-0,121	-0,121
C(28)	-0,092	-0,093	-0,094	-0,094	-0,094	-0,097	-0,097	-0,097	-0,098	-0,098
C(29)	-0,077	-0,080	-0,078	-0,081	-0,083	-0,081	-0,082	-0,084	-0,085	-0,086
C(30)	-0,176	-0,166	-0,169	-0,158	-0,149	-0,148	-0,141	-0,135	-0,131	-0,128

C(31)	-0,112	-0,116	-0,110	-0,112	-0,116	-0,107	-0,109	-0,111	-0,102	-0,103
C(32)	-0,084	-0,084	-0,087	-0,088	-0,089	-0,095	-0,095	-0,096	-0,102	-0,102
C(33)	-0,178	-0,178	-0,177	-0,177	-0,177	-0,176	-0,176	-0,176	-0,176	-0,176
H(34)	0,089	0,088	0,088	0,088	0,087	0,086	0,086	0,086	0,085	0,085
H(35)	0,100	0,099	0,099	0,098	0,098	0,096	0,096	0,096	0,094	0,094
H(36)	0,122	0,120	0,124	0,122	0,121	0,121	0,120	0,118	0,116	0,115
H(37)	0,129	0,129	0,126	0,125	0,125	0,124	0,123	0,123	0,121	0,121
H(38)	0,092	0,092	0,091	0,091	0,090	0,089	0,089	0,088	0,087	0,087
H(39)	0,100	0,100	0,099	0,099	0,098	0,098	0,098	0,097	0,096	0,096
H(40)	0,096	0,096	0,096	0,096	0,096	0,096	0,096	0,095	0,096	0,096
H(41)	0,115	0,115	0,115	0,115	0,114	0,114	0,114	0,114	0,113	0,113

Продолжение Таблицы 3.

Атом	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
C(1)	-0,292	-0,310	-0,325	-0,334	-0,341	-0,354	-0,358	-0,361	-0,364	-0,285	-0,262
C(2)	-0,133	-0,123	-0,115	-0,127	-0,120	-0,113	-0,100	-0,080	-0,042	0,089	0,081
H(3)	0,108	0,109	0,110	0,112	0,114	0,115	0,117	0,121	0,128	0,144	0,144
H(4)	0,152	0,154	0,157	0,166	0,169	0,178	0,180	0,182	0,181	0,140	0,132
H(5)	0,153	0,158	0,163	0,164	0,168	0,171	0,175	0,181	0,187	0,175	0,169
C(6)	-0,102	-0,106	-0,110	-0,087	-0,094	-0,091	-0,100	-0,112	-0,131	-0,204	-0,207
C(7)	-0,047	-0,046	-0,044	-0,044	-0,042	-0,042	-0,038	-0,034	-0,025	0,032	0,034
C(8)	-0,083	-0,083	-0,084	-0,085	-0,085	-0,086	-0,087	-0,089	-0,092	-0,127	-0,128
C(9)	-0,122	-0,121	-0,120	-0,118	-0,117	-0,115	-0,113	-0,110	-0,102	-0,039	-0,036
C(10)	-0,084	-0,084	-0,084	-0,089	-0,089	-0,091	-0,092	-0,094	-0,099	-0,137	-0,138
C(11)	-0,087	-0,084	-0,080	-0,083	-0,078	-0,069	-0,064	-0,056	-0,042	0,114	0,118
H(12)	0,094	0,094	0,094	0,094	0,094	0,094	0,095	0,097	0,100	0,117	0,118
H(13)	0,091	0,092	0,092	0,092	0,092	0,092	0,093	0,094	0,097	0,110	0,110
H(14)	0,098	0,098	0,098	0,097	0,098	0,098	0,099	0,101	0,104	0,123	0,124
H(15)	0,124	0,124	0,124	0,129	0,130	0,130	0,133	0,138	0,151	0,216	0,218
C(16)	-0,176	-0,176	-0,177	-0,177	-0,177	-0,177	-0,178	-0,178	-0,179	-0,188	-0,188
H(17)	0,096	0,097	0,097	0,097	0,097	0,097	0,098	0,098	0,100	0,140	0,140
H(18)	0,114	0,114	0,114	0,115	0,115	0,114	0,115	0,116	0,118	0,122	0,123
H(19)	0,112	0,112	0,112	0,111	0,112	0,113	0,114	0,116	0,119	0,122	0,123

H(20)	0,347	0,353	0,360	0,359	0,361	0,359	0,359	0,360	0,369	0,224	0,213
O(21)	-0,442	-0,444	-0,447	-0,445	-0,447	-0,447	-0,453	-0,467	-0,508	-0,614	-0,613
H(22)	0,311	0,310	0,309	0,306	0,305	0,302	0,300	0,296	0,290	0,244	0,243
B(23)	0,805	0,805	0,804	0,800	0,798	0,797	0,794	0,790	0,787	0,810	0,809
F(24)	-0,334	-0,335	-0,337	-0,342	-0,344	-0,350	-0,355	-0,361	-0,373	-0,440	-0,439
F(25)	-0,356	-0,358	-0,360	-0,362	-0,366	-0,369	-0,375	-0,383	-0,399	-0,466	-0,467
F(26)	-0,341	-0,343	-0,346	-0,344	-0,347	-0,347	-0,352	-0,358	-0,368	-0,408	-0,408
C(27)	-0,120	-0,120	-0,120	-0,120	-0,120	-0,120	-0,120	-0,120	-0,120	-0,122	-0,122
C(28)	-0,097	-0,098	-0,098	-0,097	-0,097	-0,095	-0,096	-0,096	-0,097	-0,099	-0,099
C(29)	-0,087	-0,087	-0,088	-0,087	-0,087	-0,087	-0,088	-0,089	-0,090	-0,088	-0,088
C(30)	-0,124	-0,122	-0,120	-0,121	-0,119	-0,122	-0,120	-0,119	-0,118	-0,131	-0,130
C(31)	-0,101	-0,102	-0,103	-0,107	-0,107	-0,110	-0,110	-0,110	-0,111	-0,104	-0,105
C(32)	-0,104	-0,104	-0,104	-0,102	-0,102	-0,101	-0,101	-0,102	-0,104	-0,106	-0,106
C(33)	-0,176	-0,176	-0,176	-0,177	-0,177	-0,177	-0,176	-0,176	-0,176	-0,176	-0,176
H(34)	0,084	0,084	0,084	0,084	0,084	0,084	0,084	0,084	0,083	0,079	0,079
H(35)	0,093	0,093	0,092	0,092	0,092	0,092	0,092	0,092	0,091	0,089	0,089
H(36)	0,113	0,113	0,112	0,109	0,109	0,110	0,110	0,111	0,112	0,126	0,126
H(37)	0,120	0,121	0,121	0,124	0,125	0,126	0,126	0,128	0,131	0,139	0,139
H(38)	0,087	0,087	0,087	0,087	0,087	0,087	0,087	0,087	0,087	0,083	0,083
H(39)	0,095	0,095	0,095	0,095	0,095	0,093	0,093	0,093	0,092	0,090	0,090
H(40)	0,097	0,097	0,097	0,097	0,097	0,099	0,099	0,099	0,098	0,094	0,094
H(41)	0,113	0,113	0,112	0,112	0,112	0,112	0,112	0,112	0,112	0,111	0,110

Список литературы

1. Кеннеди, Дж., Катионная полимеризация олефинов. – Изд-во «Мир»: М., **1978**, 431 с.
2. Цирельсон, В.Г., Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела. – Изд-во Бином, **2010**, 422 с.
3. Granovsky, A. A., Firefly version 8, **2013**. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
4. General Atomic and Molecular Electronic Structure System, M.W. Schmidt [and others], J.Comput.Chem. **1993**, 14, 1347-1363.
5. Potential Energy Surface of Interaction between Ethriolbicyclopophosphate and Acetyl Chloride (Second Stage), V. A. Babkin [and others], Oxidation Communications. **2018**, 41(2), 231-239.

6. On the Mechanism of Cationic Polymerisation of P-Isopropylstyrene in the Presence of a Complex Catalyst Boron Fluoride-Water, V. A. Babkin [and others], Oxidation Communications, **2019**, 42(1), 56-62.
7. Квантово-химическое изучение механизма протонирования 2,3,4,5-тераметилстирола методом *AB INITIO*, В.А. Бабкин [и др.], Известия ВолгГТУ, **2019**, 5, 22-28. (Сер.: "Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов"; вып.228).
8. О механизме инициирования катионной полимеризации *n*-этилстирола в присутствии комплексного катализатора фторид бора – вода, Бабкин В.А. [и др.], Fluorine Notes, **2019**, 3(124), 3–4.
9. Quantum chemical investigation of the initiation mechanism of the cationic polymerisation of 4-methylpentene-1 with chloride–aluminum aquacomplex, V. A. Babkin [and others], Oxidation Communications, **2019**, 42(3), 275-281.
10. MacMolPlt: A Graphical User Interface for GAMESS., B.M. Bode, M.S. Gordon, Journal of Molecular Graphics, **1998**, 16, 133-138.