

УДК 547.538.141: 544.18

**ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ И ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ РЕАКЦИИ
ИНИЦИИРОВАНИЯ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
n-МЕТИЛСТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСНЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ ФТОРИД БОРА-ФТОРИСТЫЙ ВОДОРОД И
ФТОРИД БОРА – ВОДА В ТОЛУОЛЕ**

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

¹Себряковский филиал Волгоградского государственного технического университета,
403343 Волгоградская область, Михайловка, ул. Мичурина, 2.
e-mail: babkin_v.a@mail.ru

²Первый Московский государственный медицинский университет, имени И.М. Сеченова
119991, ул. Трубецкая, 8, корпус 2.
e-mail: desdemosha@mail.ru

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

⁴Волгоградский государственный медицинский университет,
40013, Волгоград, пл. Павших Борцов, 1.
e-mail: titova051@rambler.ru

⁵Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН,
119334, Москва, ул. Косыгина, д. 4.
e-mail: chembio@sky.chph.ras.ru

Аннотация: В настоящей работе представлены данные по энергии активации и тепловым эффектам стадии инициирования катионной полимеризации *n*-метилстирола в присутствии комплексных катализаторов: фторид бора – фтористый водород и фторид бора- вода в толуоле различного стехиометрического состава. Исследовались системы следующих стехиометрических составов $\text{BF}_3\text{-HF (H}_2\text{O)}$ – *n*-метилстирол-толуол соответственно: 1:1:1 (в отсутствие толуола), 1:1:1:1; 1:1:1:2; 1:1:1:3 и 1:1:1:4, путем квантовохимического расчета методом *ab initio*. Показано, что для системы $\text{BF}_3\text{-HF}$ – *n*-метилстирол – толуол (I) изучаемый стехиометрический состав не влияет на энергию активации инициирования. Для системы $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ – *n*-метилстирол – толуол (II) установлена зависимость: с увеличением количества толуола в системе энергия активации уменьшается.

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

Введение

Общеизвестно, что толуол индифферентный растворитель, широко используемый в различных химических реакциях и, в частности, в реакции катионной полимеризации различных олефинов [1]. В традиционном понимании индифферентные растворители – есть растворители, энергия взаимодействия молекул которых с растворенным веществом не менее, чем на порядок меньше энергии сольватации [2]. В связи с этим, часто особенно при изучении (моделировании) механизмов различных химических реакций влияние индифферентных растворителей практически не учитывалось и приравнивалось к этим же реакциям, но которые идут в вакууме или в отсутствии растворителя, например [3]. Тем не менее, уже замечено, что в индифферентном растворителе скорости реакций часто отличаются от скоростей, которые идут в отсутствии растворителей [4].

В связи с этим, были поставлены задачи: выяснить влияние индифферентного растворителя на механизм и энергетику реакции, определить тепловые эффекты и активационные барьеры в реакции инициирования катионной полимеризации *n*-метилстирола в присутствии комплексных катализаторов $\text{BF}_3\text{-HF}$ и $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ в толуоле в зависимости от количества толуола. Для этого исследовались системы $\text{BF}_3\text{-HF}$ – *n*-метилстирол – толуол (I) и $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ – *n*-метилстирол – толуол (II) следующего стехиометрического состава $1(\text{BF}_3) : 1(\text{HF}$ или $\text{H}_2\text{O}) : 1(n\text{-метилстирол}) : 1(\text{толуол})$, $1:1:1:2$, $1:1:1:3$, $1:1:1:4$.

Целесообразно оценивать значения активационных барьеров и тепловых эффектов теоретически через квантовохимический расчет изучаемых механизмов инициирования катионной полимеризации *n*-метилстирола в связи с тем, что экспериментальными методами бывает весьма сложно, а часто и невозможно определить энергию активации.

Методическая часть

Для исследования механизма инициирования катионной полимеризации *n*-метилстирола в присутствии вышеперечисленных комплексных катализаторов был выбран классический квантовохимический метод *ab initio* в базисе 6-311G** [5-6], как один из лучших во всех отношениях методов для оценивания энергий активации и тепловых эффектов изучаемых реакций [7-8]. При моделировании процессов также использовалась программа MacMolPlt [9].

Механизм иницирования изучался по одной координате, аналогично [10-12]. В качестве координаты реакции для моделей (I) и (II) была выбрана связь $R_{C(1)-H(20)}$. Мультиплетность $M=1$, т.к. $M=2S+1$, где S – суммарный спин равен 0 в связи с тем, что все электроны спарены. На всем пути взаимодействия катализатора и *n*-метилстирола на каждом его шаге закон сохранения заряда выполнялся, т.е. распределенный суммарный заряд на всех атомах равняется нулю. Моделирование выполнялось в соответствии с правилом Марковникова – протон атакует наиболее гидрогенизированный углеродный атом *n*-метилстирола – C(1).

Результаты расчетов

Исходные модели (I) и (II) стехиометрического состава: 1:1:1:1 представлены на Рис. 1 и 5, а конечные структуры после взаимодействия катализатора с мономером – на Рис. 2 и 6. Изменения общей энергии системы вдоль координаты реакции R показаны на Рис. 3 и 7, изменения зарядов на атомах на Рис. 4 и 8. Значения энергий активации и тепловые эффекты для различного стехиометрического состава компонентов представлены в Табл. 1 и 2.

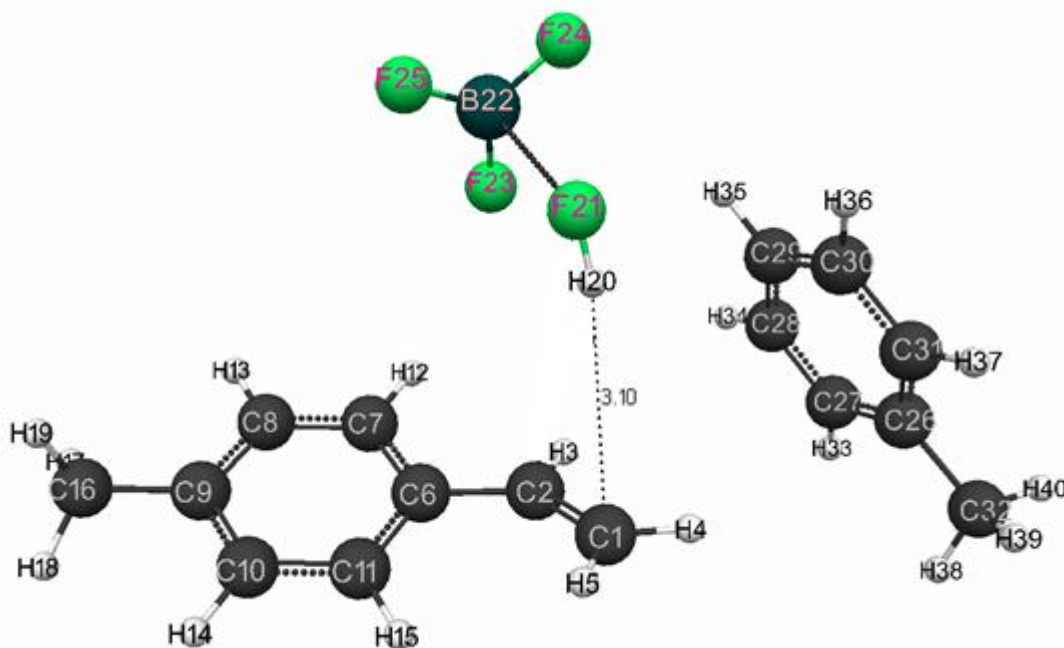


Рисунок 1. Структура исходной модели (I) комплексного катализатора $HF \cdot BF_3$ с *n*-метилстиролом в толуоле стехиометрического состава 1:1:1:1.

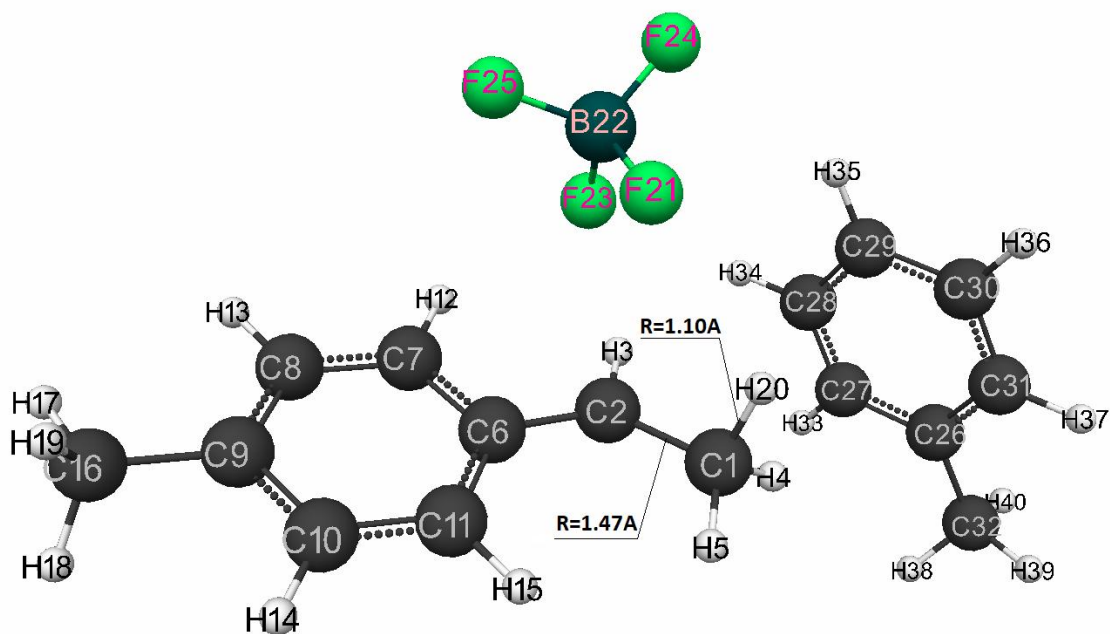


Рисунок 2. Конечная структура взаимодействия комплексного катализатора $HF \cdot BF_3$ с *p*-метилстиролом в толуоле стехиометрического состава 1:1:1.

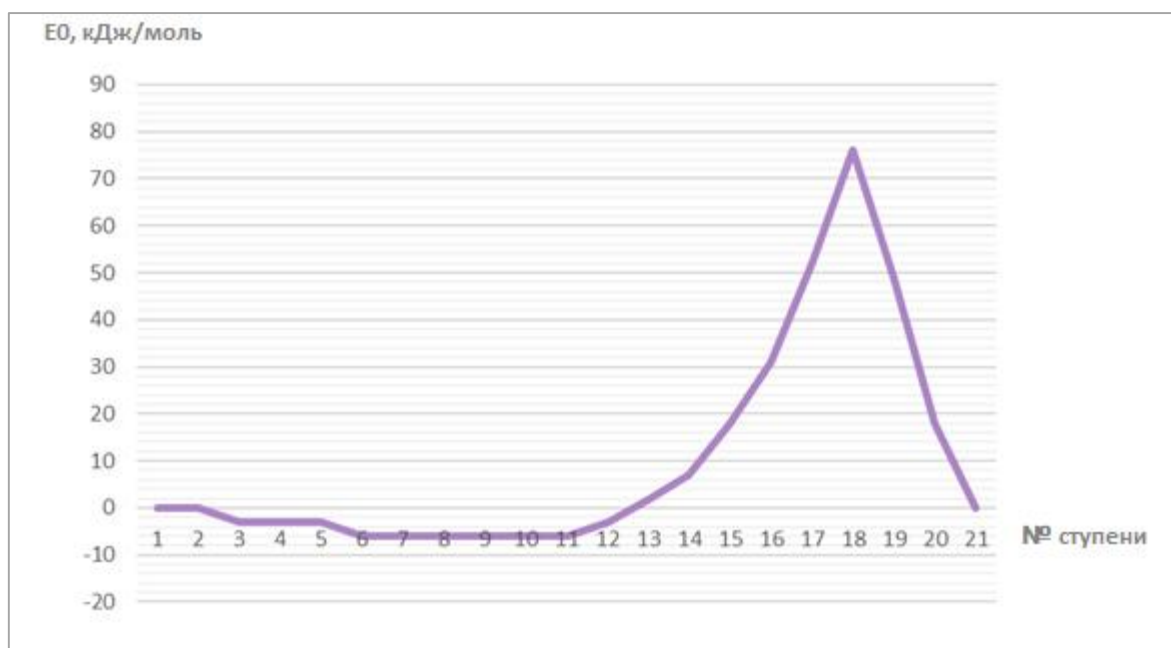


Рисунок 3. Изменение общей энергии (E_0) изучаемой реакции (1-21 – ступени взаимодействия)

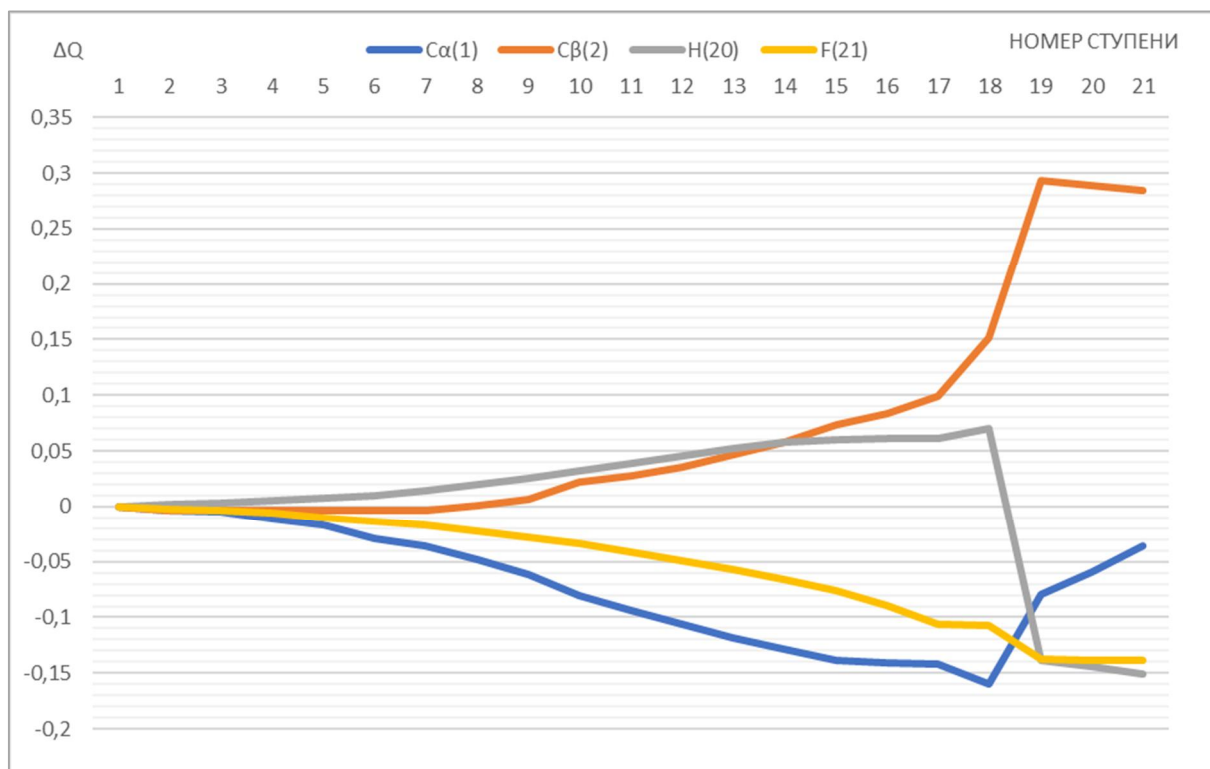


Рисунок 4. Изменение зарядов вдоль координаты реакции в системе (I) стехиометрического состава 1:1:1:1

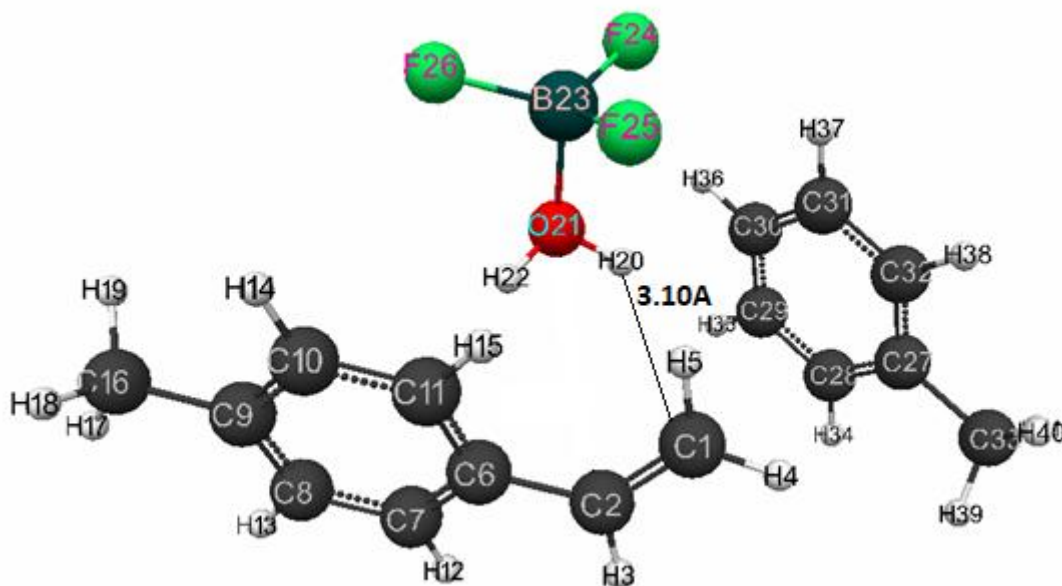


Рисунок 5. Структура исходной модели комплексного катализатора $H_2O \cdot BF_3$ с *p*-метилстиролом в толуоле стехиометрического состава 1:1:1:1.

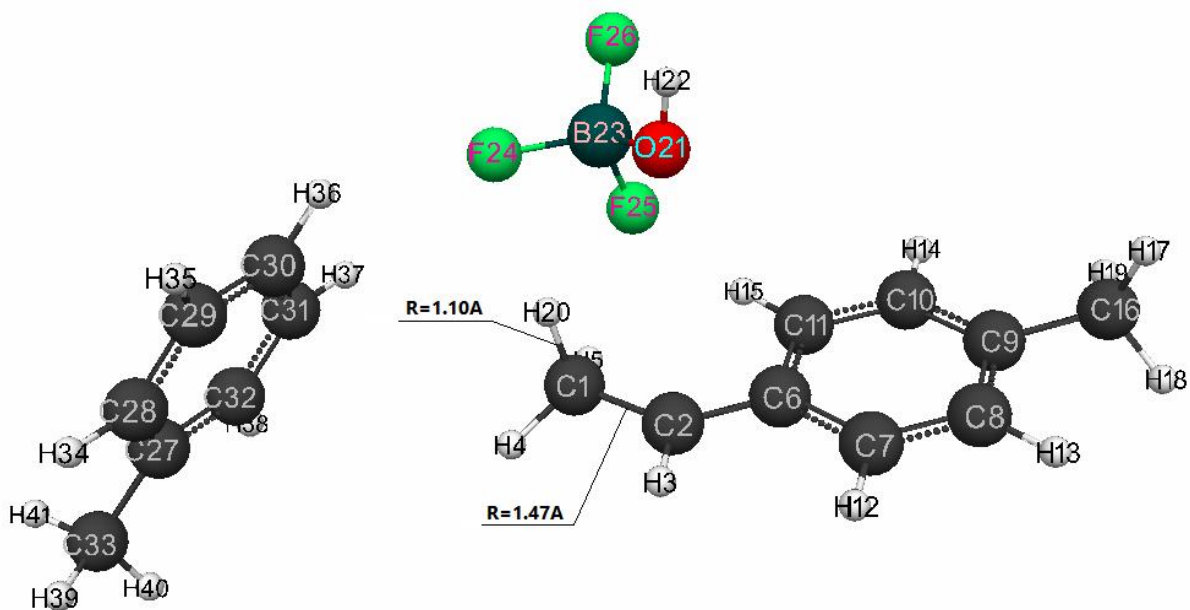


Рисунок 6. Конечная структура взаимодействия комплексного катализатора $H_2O \cdot BF_3$ с *p*-метилстиролом в толуоле стехиометрического состава 1:1:1.

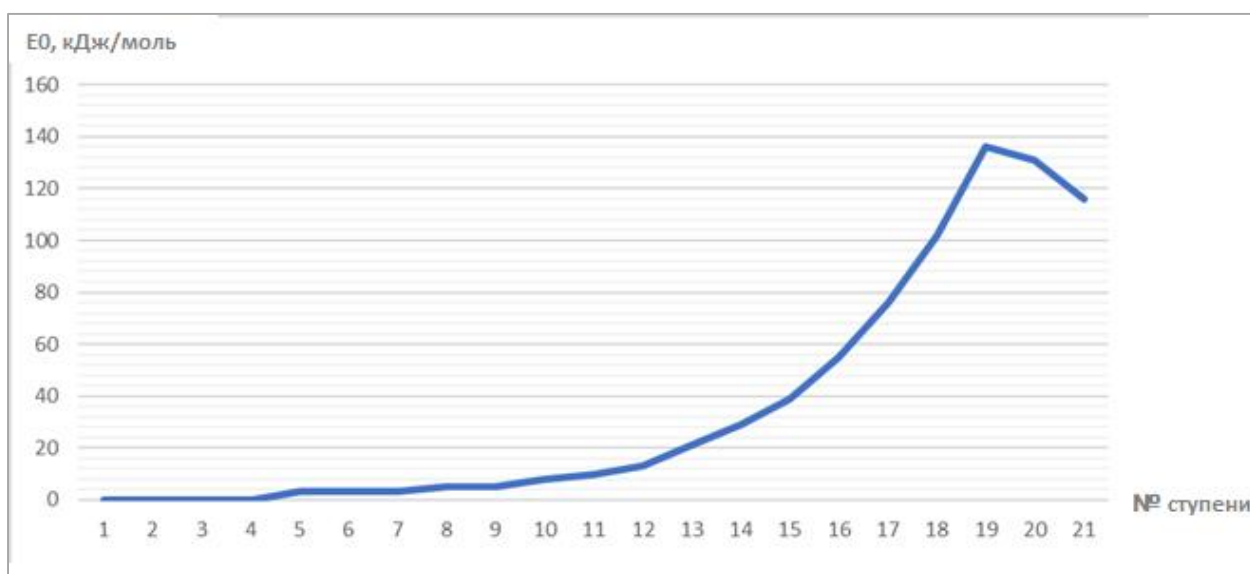


Рисунок 7. Изменение общей энергии (E_0) изучаемой реакции (1-21 – степени взаимодействия)

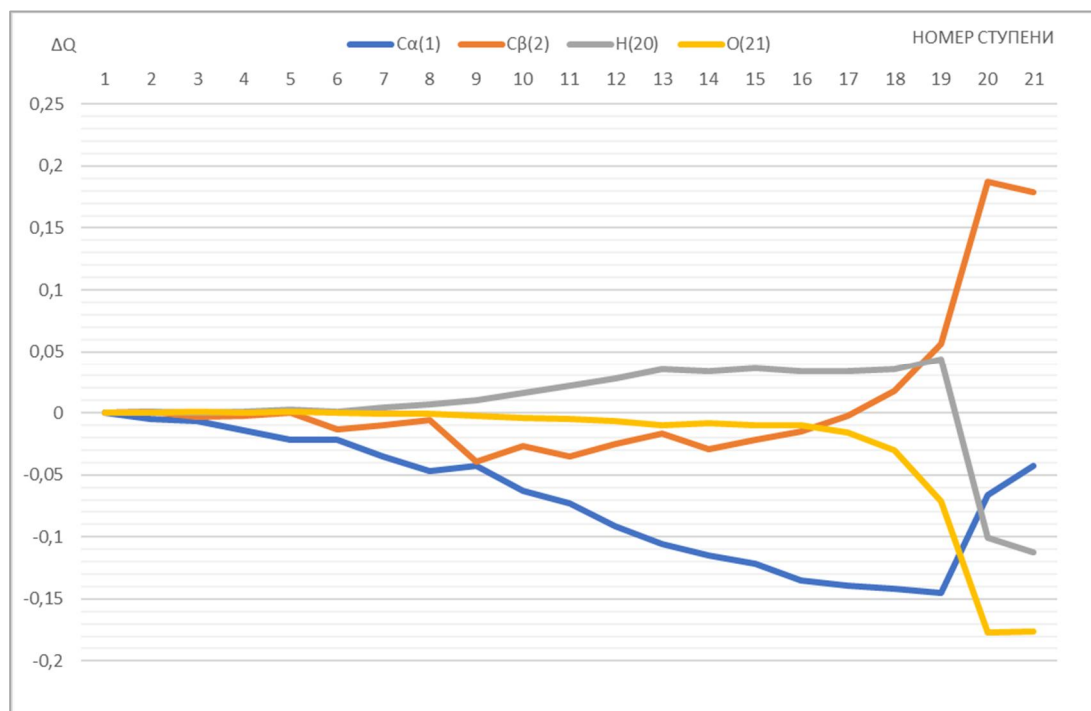


Рисунок 8. Изменение зарядов вдоль координаты реакции в системе (II) стехиометрического состава 1:1:1:1.

Из анализа поведения фрагментов катализатора и мономера (разрыва связей H-F) и образования новых (H-C α), изменения общей энергии молекулярной системы вдоль координаты реакции (Рис. 3), перераспределения зарядов (Рис. 4), видно, что в первом случае для системы VF₃-HF – *n*-метилстирол – толуол механизм инициирования представляет собой обычное акцептирование протона из комплекса VF₃-HF и присоединения его к наиболее гидрогенизированному атому *n*-метилстирола с одновременным превращением двойной π -связи мономера в одинарную – σ , аналогично [10].

При этом, как следует из Табл.1, количество толуола практически не влияет на энергию активации (она колеблется в рамках ошибки метода в диапазоне 73-79 кДж/моль) и на механизм инициирования катионной полимеризации *n*-метилстирола в присутствии комплексного катализатора VF₃-HF.

Таблица 1. Энергия активации (E_a) и тепловые эффекты (Q) реакции в системе (I).

№п/п	Стехиометрический состав молекулярной системы VF ₃ -HF – <i>n</i> -метилстирол	E_a , кДж/моль	Q , кДж/моль
1	1:1:1:0	79	8
2	1:1:1:1	76	0
3	1:1:1:2	73	0
4	1:1:1:3	73	-6

5	1:1:1:4	78	-3
---	---------	----	----

При этом необходимо отметить следующую тенденцию: увеличение количества растворителя - толуола может поменять характер реакции с эндотермического на экзотермический.

Таблица №2. Энергия активации (Ea) и тепловые эффекты (Q) реакции в системе (II).

№п/п	Стехиометрический состав молекулярной системы $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ – <i>n</i> -метилстирол	Ea, кДж/моль	Q, кДж/моль
1	1:1:1:0	134	115
2	1:1:1:1	136	116
3	1:1:1:2	123	86
4	1:1:1:3	116	76
5	1:1:1:4	118	86

Анализ поведения фрагментов комплексного катализатора $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ и *n*-метилстирола (разрыв связи O-H и превращение π -связи мономера в σ -связь, а также образование новых связей O-C и C-H), изменение общей энергии вдоль координаты реакции R (Рис. 4) и изменение зарядов в процессе реакции (Рис. 6), показал, что в случае этой системы механизм инициирования представляют собой согласованный процесс с одновременным разрывом и образованием вышеуказанных связей (аналогично [12]). При этом на механизм инициирования количества толуола практически не влияет, однако весьма существенно влияет на энергетику этой реакции. Независимо от количества толуола реакции являются эндотермическими и носят барьерный характер. В связи с этим установлена следующая зависимость: увеличение количества толуола в реакционной системе в четыре раза уменьшает энергию активации с 134 кДж/моль до 116 кДж/моль и тепловой эффект реакции с 116 кДж/моль до 76 кДж/моль соответственно.

Очевидно, что полученные результаты квантовохимических расчетов на наноуровне как для системы (I), так и для системы (II) должны быть экспериментально верифицированы.

Заключение

Таким образом, нами впервые выполнены систематические исследования механизма инициирования катионной полимеризации *n*-метилстирола в присутствии комплексных катализаторов $\text{BF}_3\text{-HF}$ (I) и $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ (II) в толуоле в системах различного стехиометрического состава. Установлено, что для системы (I) количество толуола не влияет

на энергию активации этой реакции, а тепловой эффект с увеличением количества толуола увеличивается и реакция даже может из эндотермической превратиться в экзотермическую.

В системе (II) увеличение количества толуола приводит к уменьшению энергии активации и теплового эффекта.

В конечном счете, используя полученные зависимости, вместе с общеизвестным фактом – управлением реакцией инициирования олефинов путем варьирования природы лигандного окружения кислоты Льюиса (BF_3) и Бренстеда (HF , H_2O) предлагается новая возможность управлять изучаемой реакцией, меняя соотношение катализатора и растворителя – толуола, и получать полимер *n*-метилстирола с заранее заданными свойствами.

Список литературы

1. Кеннеди, Дж., Катионная полимеризация олефинов, Изд-во «Мир»: М., **1978**, 431 с.
2. Справочник химика 21. Химия и химическая технология. <https://www.chem21.info/info/1490027/>.
3. Учет растворителя при квантово-химическом моделировании механизма синтеза полиариленфталидов, О.В. Мацевич, Вестник Казанского технологического университета, **2014**, 17(10), 24-26.
4. Квантовохимические аспекты катионной полимеризации олефинов, В.А. Бабкин и др., **1996**, Издательство "Гилем" (Уфа), 188 с.
5. General Atomic and Molecular Electronic Structure System, M.W. Schmidt and others, J.Comput.Chem. **1993**, 14, 1347-1363.
6. Granovsky, A. A., Firefly version 8, **2013**. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
7. Ермаков А.Т. Квантовая механика и квантовая химия, Изд-во Юрайт, **2016**, 555 с.
8. Цирельсон, В.Г., Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела, Изд-во Бином, **2010**, 422 с.
9. MacMolPlt: A Graphical User Interface for GAMESS., В.М. Bode, M.S. Gordon, Journal of Molecular Graphics, **1998**, 16, 133-138.
10. Изучение взаимодействия комплексного катализатора HF-BF_3 с *n*-метилстиролом методом АВ INITIО, В.А. Бабкин и др., Fluorine notes, **2020**, 128, 1-2.
11. Изучение механизма взаимодействия комплексного катализатора хлорид алюминия – соляная кислота и *n*-метилстирола в толуоле, В.А. Бабкин и др., Вестник Казанского технологического университета, **2020**, 23, 1, 9-12.

12. Quantum Chemical Calculation of Initiation Mechanism of Cationic Polymerisation of Propylene with Chloride–Aluminium Aquacomplex, V. A. Babkin and others, Oxidation Communications, **2020**, 43(1), 24-29.

References

1. Kennedy, J., Cationic polymerization of olefins. "Mir" Publishing House, Moscow, **1978**, 431 p. (in Russian).
2. Handbook of a chemist 21. Chemistry and chemical technology. <https://www.chem21.info/info/1490027/>.
3. Accounting for solvent in quantum-chemical modeling of the synthesis mechanism of polyarylenephthalides, O.V. Matsevich, Bulletin of Kazan Technological University, **2014**, 17 (10), 24-26. (in Russian).
4. Quantum-chemical aspects of cationic polymerization of olefins, V.A. Babkin [et al.], 1996, Gilem Publishing House (Ufa), 188 pp.
5. General Atomic and Molecular Electronic Structure System., M.W. Schmidt [and others], J.Comput.Chem., **1993**, 14, 1347-1363.
6. Granovsky, A.A., Firefly version 8, **2013**. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
7. Ermakov A.T. Quantum mechanics and quantum chemistry. - Yurayt Publishing House, **2016**, 555 p. (in Russian).
8. Cirelson V.G., Quantum Chemistry. Molecules, molecular systems and solids, Moscow, Publishing House «Binom», **2010**, 496 p. (in Russian).
9. MacMolPlt: A Graphical User Interface for GAMESS., B.M. Bode, M.S. Gordon, Journal of Molecular Graphics, **1998**, 16, 133-138.
10. Study of interaction of complex HF·BF₃ -catalyst with *p*-methylstyrene *AB INITIO* method, V. A. Babkin [and others], Fluorine Notes, **2020**, 128, 1-2. (in Russian).
11. Studying the mechanism of interaction of the complex catalyst aluminum chloride - hydrochloric acid and *p*-methylstyrene in toluene, V.A. Babkin [et al.], Bulletin of Kazan Technological University, 2020, 23, 1, 9-12. (in Russian).
12. Quantum Chemical Calculation of Initiation Mechanism of Cationic Polymerisation of Propylene with Chloride–Aluminium Aquacomplex, V. A. Babkin [and others], Oxidation Communications, **2020**, 43(1), 24-29.