

УДК 547.538.141: 544.18

## ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ И ТЕПЛОВОЙ ЭФФЕКТ РЕАКЦИИ ИНИЦИИРОВАНИЯ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОБУТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСНОГО КАТАЛИЗАТОРА ФТОРИД БОРА – ВОДА В ГЕПТАНЕ

<sup>1</sup> В.А. Бабкин, <sup>1</sup> Д. С. Андреев, <sup>1</sup> А.В.Игнатов, <sup>2,3</sup> Е.С. Титова,  
<sup>2</sup> А.И. Рахимов, <sup>2</sup> Н.А. Шрейберт

<sup>1</sup> Себряковский филиал Волгоградского государственного технического университета,  
403343 Волгоградская область, Михайловка, ул. Мичурина, 21,  
e-mail: [babkin\\_v.a@mail.ru](mailto:babkin_v.a@mail.ru)

<sup>2</sup> Волгоградский государственный технический университет, 400005, Волгоград, проспект  
Ленина, 28,  
e-mail: [organic@vstu.ru](mailto:organic@vstu.ru)

<sup>3</sup> Волгоградский государственный медицинский университет, 40013, Волгоград, 1 пл. Павших  
Борцов, 1 e-mail: [titova051@rambler.ru](mailto:titova051@rambler.ru)

**Аннотация:** В настоящей работе представлены данные по энергии активации и тепловым эффектам стадии инициирования катионной полимеризации изобутилена в присутствии комплексного катализатора фторид бора – вода в гептане различного стехиометрического состава, полученные путем квантовохимического расчёта методом *ab initio*. Установлено, что увеличение количества гептана приводит к уменьшению энергии активации изучаемой реакции.

**Ключевые слова:** изобутилен, катализатор фторид бора – вода, энергия активации, тепловой эффект реакции, растворитель, гептан, метод *ab initio*.

### Введение

Гептан – классический растворитель, широко используемый в различных химических реакциях и, в частности, в реакции катионной полимеризации различных олефинов [1]. Часто, особенно при моделировании механизмов различных химических реакций, влияние растворителей практически не учитывалось и приравнивалось к этим же реакциям, но которые идут в вакууме или в отсутствие растворителя [2, 3]. Тем не менее, уже замечено, что скорости реакций даже при использовании индифферентных растворителей [4]

отличаются от скоростей, которые идут в отсутствии растворителей. То есть, растворитель, даже если он индифферентный, может существенно повлиять на энергии активации изучаемых реакций [4].

В связи с этим, были поставлены задачи: выяснить влияние количества растворителя гептана на механизм и энергетику реакции инициирования катионной полимеризации изобутилена (тепловой эффект  $E_A$  и энергию активации  $Q$ ). Для этого исследовалась система  $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$  – изобутилен – гептан (II) следующего стехиометрического состава:  $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O} - 1$  ( $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ ):1 (гептан), 1:2, 1:3, 1:4.

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

### Методическая часть

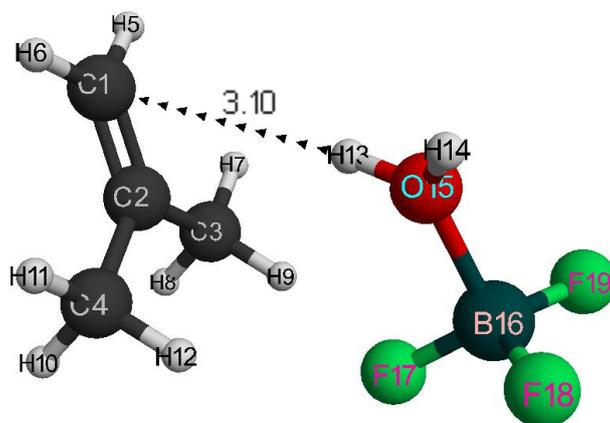
Для исследования механизма инициирования катионной полимеризации изобутилена в присутствии вышеуказанного комплексного катализатора был выбран классический квантовохимический метод *ab initio* в базисе 6-311G\*\* [5-6], который весьма точно оценивает энергии активации и тепловые эффекты изучаемых реакций [7-8]. При моделировании реакции использовалась программа MacMolPlt [9].

Механизм инициирования изучался по одной координате, аналогично [10-12]. В качестве координаты реакции для изучаемого процесса была выбрана связь  $\text{R}_{\text{C}(1)\text{-H}(13)}$ . Мультиплетность  $M=1$ , так как  $M=2S+1$ , где  $S$  – суммарный спин равен 0 в связи с тем, что все электроны спарены. На всем пути взаимодействия катализатора и изобутилена на каждом его шаге закон сохранения заряда четко выполнялся, то есть, распределённый суммарный заряд на всех атомах равнялся нулю. Моделирование выполнялось в соответствии с правилом Марковникова – протон атакует наиболее гидрогенизированный углеродный атом *n*-метилстирола –  $\text{C}\alpha(1)$ .

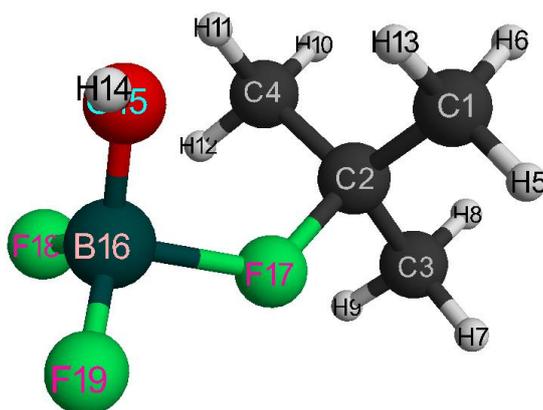
### Результаты расчетов

Исходные модели реакции инициирования катионной полимеризации изобутилена в присутствии комплексного катализатора  $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$  без растворителя и в гептане стехиометрического состава 1:1 представлены на Рис. 1 и 2, а конечные структуры после взаимодействия катализатора с мономером – на Рис. 3 и 4. Изменения общей энергии системы вдоль координаты реакции  $R$  без растворителя и стехиометрического состава 1:1,

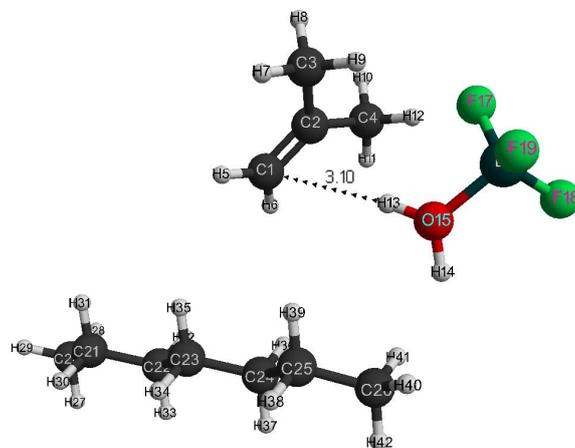
1:2, 1:3, 1:4 показаны на Рис. 5-6. Значения энергий активации для различного стехиометрического состава компонентов представлены в Табл. 1.



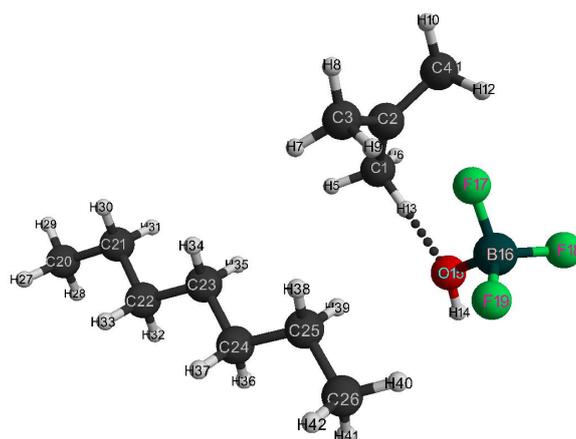
*Рисунок 1. Структура исходной модели взаимодействия изобутилена с комплексным катализатором  $H_2O \cdot BF_3$  (без растворителя).*



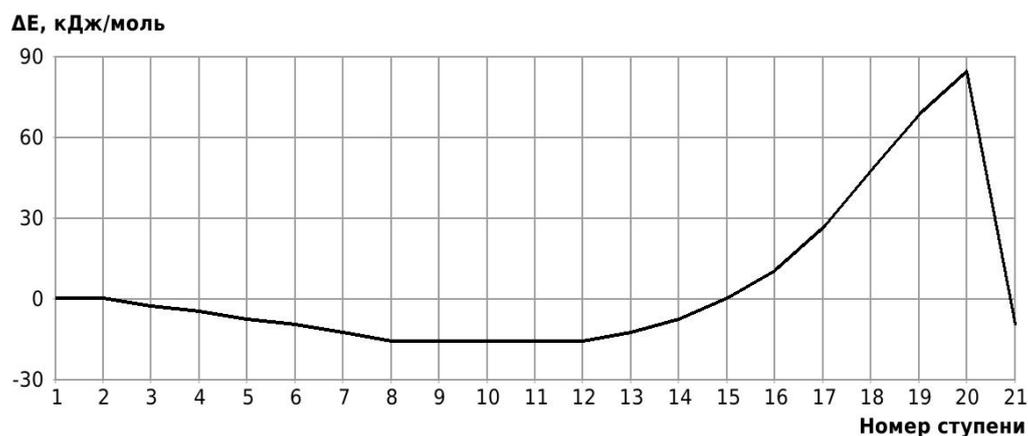
*Рисунок 2. Конечная структура взаимодействия изобутилена с комплексным катализатором  $H_2O \cdot BF_3$  (без растворителя).*



*Рисунок 3. Структура исходной модели взаимодействия изобутилена с комплексным катализатором  $H_2O \cdot BF_3$  – 1 гептан.*



**Рисунок 4.** Конечная структура взаимодействия изобутилена с комплексным катализатором  $H_2O \cdot BF_3 - 1$  гептан



**Рисунок 5.** Изменение общей энергии ( $\Delta E$ ) реакции взаимодействия изобутилена с комплексным катализатором  $H_2O \cdot BF_3$  без растворителя (№ 1-21 – ступени взаимодействия).

**Таблица 1.** Энергии активации ( $E_A$ ) и тепловые эффекты ( $Q$ ) реакции изобутилена с комплексным катализатором  $H_2O \cdot BF_3$  различного стехиометрического состава.

№п/п	Состав молекулярной системы	$E_A$ , кДж/моль	$Q$ , кДж/моль
1.	Изобутилен – $BF_3 \cdot H_2O$ (без гептана)	100	-6
2.	Изобутилен – $BF_3 \cdot H_2O - 1$ гептан (1:1)	95	-95
3.	Изобутилен – $BF_3 \cdot H_2O - 2$ гептана (1:2)	95	-11
4.	Изобутилен – $BF_3 \cdot H_2O - 3$ гептана (1:3)	92	-92
5.	Изобутилен – $BF_3 \cdot H_2O - 4$ гептана (1:4)	87	-76

Анализ поведения фрагментов комплексного катализатора  $BF_3 \cdot H_2O$  и изобутилена (разрыв связи O-H и превращение  $\pi$ -связи мономера в  $\sigma$ -связь, а также образование новых

связей O-C и C-H, изменение общей энергии вдоль координаты реакции R (Рис.5-6)) показывает, что механизм инициирования представляет собой согласованный процесс с одновременным разрывом и образованием вышеуказанных связей (аналогично [12]). При этом количество гептана весьма существенно влияет на энергию активации ( $E_A$ ) реакции: при увеличении количества гептана она уменьшается от 95 кДж/моль до 87 кДж/моль. Реакции эндотермичны и носят барьерный характер.

Очевидно, что полученные результаты квантовохимических расчетов должны быть экспериментально верифицированы.

### Заключение

Таким образом, нами впервые выполнены систематические исследования механизма инициирования катионной полимеризации изобутилена в присутствии комплексного катализатора  $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$  в гептане в системах различного стехиометрического состава. Установлено, что увеличение количества гептана приводит к уменьшению энергии активации.

В конечном счете, полученные зависимости, вместе с общеизвестным фактом – управлением реакцией инициирования олефинов путем варьирования природы лигандного окружения кислоты Льюиса ( $\text{BF}_3$ ) и Бренстеда ( $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) предлагается новая возможность управлять изучаемой реакцией, меняя стехиометрический состав катализатора по отношению к растворителю – гептану, и получать полимер изобутилена с заранее заданными свойствами.

### Список литературы

1. Кеннеди, Дж., Катионная полимеризация олефинов, Изд-во «Мир»: М., **1978**, 431 с.
2. Учет растворителя при квантово-химическом моделировании механизма синтеза полиариленфталидов, О.В. Мацевич, Вестник Казанского технологического университета, **2014**, 17(10), 24-26.
3. Квантовохимические аспекты катионной полимеризации олефинов, В.А. Бабкин [и др.], Изд-во "Гилем": Уфа, **1996**, 188 с.
4. В. А. Бабкин и др. Энергетика реакции инициирования катионной полимеризации этилена, пропилена и изобутилена. Катализатор – аквакомплекс хлорида алюминия. Растворитель – толуол, Волгоград: ВолгГТУ, **2021**, 156 с.
5. M.W. Schmidt and others, General Atomic and Molecular Electronic Structure System, 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»: М., **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<sub>3</sub> с *n*-метилстиролом методом АВ INITIО, В.А. Бабкин [и др.], Fluorine Notes. **2020**, 1(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**, 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.