

УДК 547.538.141: 544.18

## МЕХАНИЗМ ИНИЦИИРОВАНИЯ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ n-МЕТИЛСТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА ФТОРИД БОРА – ФТОРИСТЫЙ ВОДОРОД В ТОЛУОЛЕ В СООТНОШЕНИИ 1:4

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

<sup>1</sup>Себряковский филиал Волгоградского государственного технического университета,  
403343 Волгоградская область, Михайловка, ул. Мичурина, 2,  
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, пл. Павших Борцов, 1  
e-mail: [titova051@rambler.ru](mailto:titova051@rambler.ru)

**Аннотация:** В настоящей работе методом *ab initio* изучен механизм инициирования катионной полимеризации *n*-метилстирола в присутствии комплексного катализатора  $\text{BF}_3 \cdot \text{HF}$  в соотношении 1:4. Оценена энергия активации и энтальпии реакции.

**Ключевые слова:** механизм инициирования, *n*-метилстирол, катализатор фторид бора – фтористый водород, толуол, энергия активации, энтальпия, метод *ab initio*.

### Введение

Фторид бора – фтористый водород ( $\text{BF}_3 \cdot \text{HF}$ ) – типичный катализатор катионной полимеризации [1], классическими стадиями которой являются инициирование, рост и обрыв материальной цепи [2]. Очевидно, что варьирование природы кислоты Льюиса (например,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BF}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{BF}(\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{BF}_2\text{CH}_5$  и т.д.) и кислоты Бренстеда ( $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$  и т.п.), входящей в состав катализатора, а также стехиометрического состава катализатор : растворитель (1:1 (в данном случае – толуол), 1:2, 1:3, 1:4 и т.д.) открывает возможность на стадии инициирования на практике управлять процессом полимеризации вплоть до получения полимера (олигомера, теломера, и, в частности, поли-*n*-метилстирола) с заданными физико-химическими свойствами. До настоящего времени остаётся ряд важных

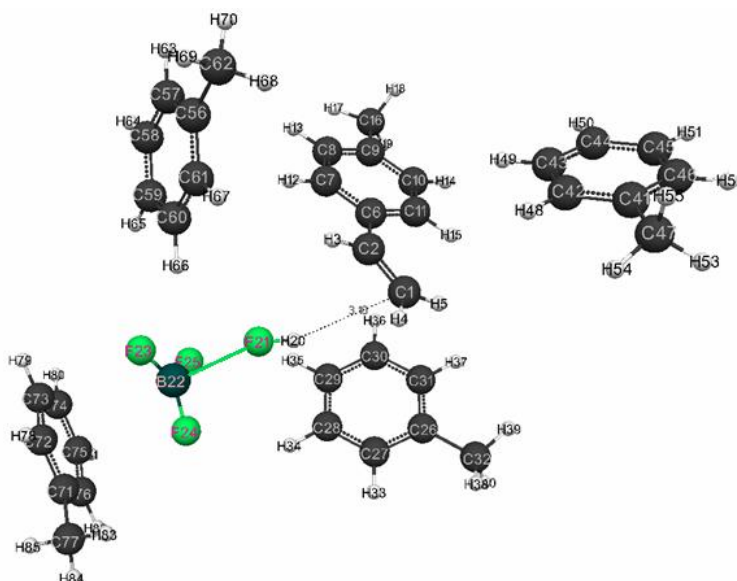
фундаментальных вопросов, касающихся механизмов элементарных актов катионной полимеризации *n*-метилстирола: инициирования, роста и обрыва цепи в присутствии катализатора  $\text{BF}_3 \cdot \text{HF}$  в толуоле. И, в частности, выяснение влияния стехиометрического состава молекулярной системы катализатор – растворитель ( $\text{BF}_3 \cdot \text{HF}$  – толуол 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 и т.д.) на энергетику реакции инициирования катионной полимеризации *n*-метилстирола ( $E_A$  – энергия активации,  $E_T$  – тепловой эффект реакции). Расчёт механизма инициирования для стехиометрического состава 1:1, 1:2, 1:3 (катализатор : растворитель) был выполнен в работах [3-5], поэтому целью настоящей работы является изучение механизма инициирования в присутствии этого катализатора путем расчёта реакции взаимодействия мономера и инициатора вдоль координаты  $\text{R}_{\text{C}1-\text{H}20}$  в толуоле стехиометрического состава 1:4 (в рамках молекулярной модели).

### Методическая часть

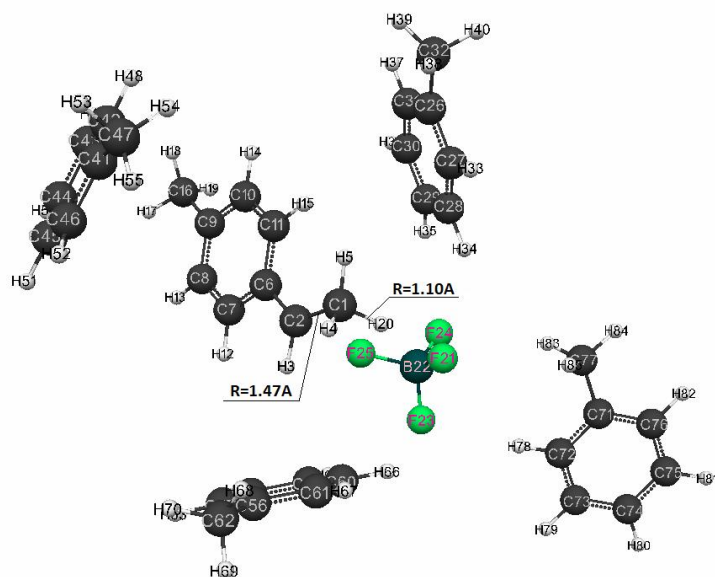
Квантовохимическое изучение механизма инициирования *n*-метилстирола было выполнено методом *ab initio* RHF/6-311G\*\* [6] согласно методике, например, описанной в [7-10], с применением программного обеспечения [11-13]. Координата реакции –  $\text{R}_{\text{C}(1)\text{H}(20)}$ .

### Результаты расчетов

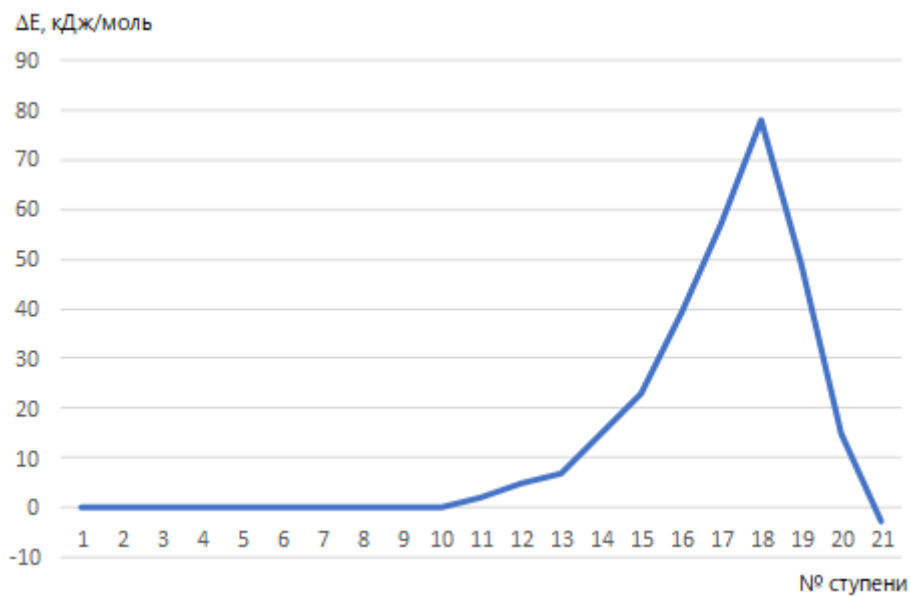
Результаты квантовохимических расчётов (исходная модель, сформированный активный центр (АЦ), энергетический профиль реакции и изменение зарядов на атомах, непосредственно участвующих в реакции) показаны на Рис. 1-4 и в Табл. 1.



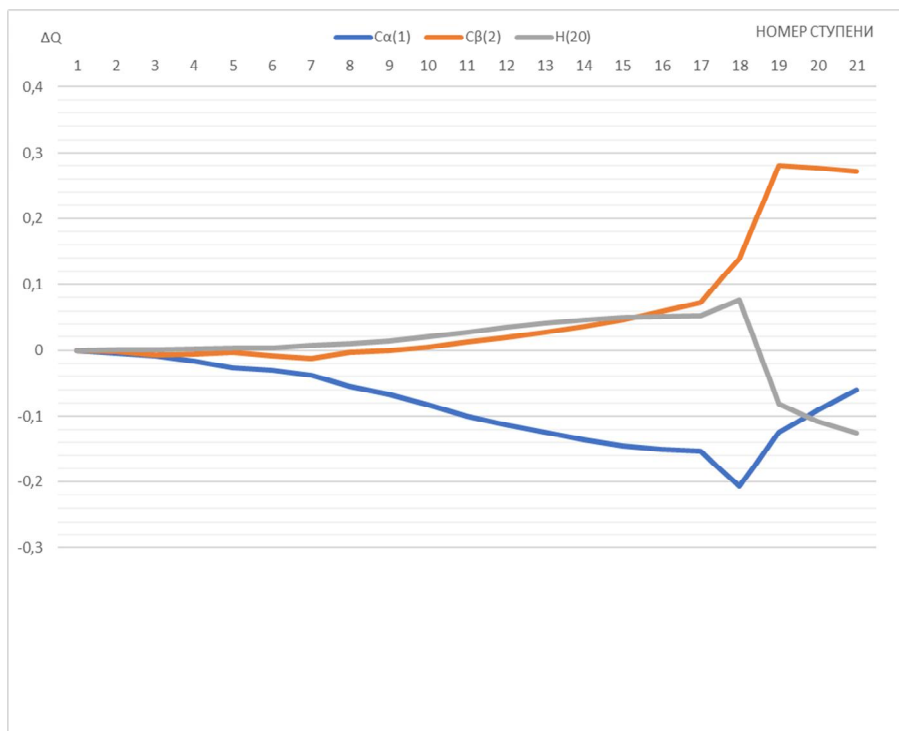
**Рисунок 1.** Исходная модель реакции взаимодействия комплексного катализатора  $\text{HF} \cdot \text{BF}_3$  с *n*-метилстиролом в толуоле стехиометрического состава 1:4.



**Рисунок 2.** Результат реакции взаимодействия комплексного катализатора  $\text{HF}\cdot\text{BF}_3$  с *n*-метилстиролом в толуоле стехиометрического состава 1:4.



**Рисунок 3.** Изменение общей энергии ( $\Delta E$ ) вдоль координаты изучаемой реакции (№1-21 – ступени взаимодействия).



**Рисунок 4.** Изменение зарядов на атомах, непосредственно участвующих в реакции: C(1), C(2), H(20)

В Таблице 1 приведены значения всех зарядов на атомах молекулярной системы в точках экстремума вдоль координаты реакции  $R_{H(20)-C(1)}$ . Из Табл. 1 видно, что закон сохранения заряда чётко работает на каждой ступени взаимодействия компонентов.

**Таблица 1.** Заряды на атомах в точках экстремума (ступени № 1, 8, 18, 21).

Атом	№ ступени			
	1	8	18	21
C(1)	-0,198	-0,253	-0,405	-0,258
C(2)	-0,153	-0,156	-0,014	0,118
H(3)	0,116	0,124	0,159	0,228
H(4)	0,114	0,128	0,152	0,129
H(5)	0,111	0,131	0,163	0,117
C(6)	-0,081	-0,086	-0,134	-0,178
C(7)	-0,063	-0,054	-0,015	0,056
C(8)	-0,100	-0,100	-0,105	-0,120
C(9)	-0,118	-0,117	-0,095	-0,048
C(10)	-0,097	-0,095	-0,104	-0,114
C(11)	-0,066	-0,056	-0,021	0,055
H(12)	0,143	0,143	0,132	0,135
H(13)	0,085	0,085	0,093	0,109
H(14)	0,084	0,086	0,097	0,110
H(15)	0,094	0,098	0,127	0,154

C(16)	-0,176	-0,177	-0,180	-0,188
H(17)	0,096	0,095	0,100	0,114
H(18)	0,110	0,108	0,111	0,118
H(19)	0,102	0,107	0,122	0,143
H(20)	0,353	0,363	0,429	0,227
F(21)	-0,340	-0,355	-0,438	-0,446
B(22)	0,843	0,842	0,869	0,886
F(23)	-0,278	-0,280	-0,333	-0,406
F(24)	-0,279	-0,276	-0,331	-0,403
F(25)	-0,276	-0,276	-0,346	-0,471
C(26)	-0,118	-0,119	-0,120	-0,121
C(27)	-0,091	-0,099	-0,103	-0,127
C(28)	-0,110	-0,095	-0,108	-0,112
C(29)	-0,176	-0,145	-0,123	-0,129
C(30)	-0,060	-0,074	-0,095	-0,085
C(31)	-0,104	-0,109	-0,096	-0,114
C(32)	-0,177	-0,176	-0,176	-0,173
H(33)	0,089	0,086	0,086	0,085
H(34)	0,118	0,114	0,126	0,151
H(35)	0,120	0,114	0,118	0,139
H(36)	0,105	0,098	0,094	0,091
H(37)	0,087	0,085	0,084	0,080
H(38)	0,099	0,097	0,098	0,092
H(39)	0,097	0,098	0,095	0,090
H(40)	0,113	0,112	0,112	0,115
C(41)	-0,123	-0,122	-0,124	-0,126
C(42)	-0,098	-0,100	-0,098	-0,096
C(43)	-0,090	-0,090	-0,089	-0,085
C(44)	-0,114	-0,114	-0,109	-0,107
C(45)	-0,084	-0,084	-0,083	-0,086
C(46)	-0,095	-0,094	-0,094	-0,093
C(47)	-0,178	-0,178	-0,178	-0,177
H(48)	0,087	0,087	0,086	0,088
H(49)	0,116	0,117	0,107	0,092
H(50)	0,093	0,092	0,092	0,091
H(51)	0,093	0,093	0,095	0,097
H(52)	0,085	0,085	0,086	0,090
H(53)	0,098	0,097	0,101	0,116
H(54)	0,096	0,096	0,095	0,099
H(55)	0,111	0,111	0,111	0,098
C(56)	-0,114	-0,113	-0,110	-0,119
C(57)	-0,100	-0,108	-0,111	-0,108
C(58)	-0,082	-0,082	-0,090	-0,102
C(59)	-0,127	-0,123	-0,118	-0,128
C(60)	-0,087	-0,090	-0,105	-0,112
C(61)	-0,113	-0,115	-0,120	-0,122

C(62)	-0,175	-0,174	-0,174	-0,171
H(63)	0,084	0,085	0,086	0,084
H(64)	0,093	0,095	0,098	0,096
H(65)	0,104	0,108	0,123	0,135
H(66)	0,117	0,116	0,122	0,140
H(67)	0,086	0,086	0,088	0,091
H(68)	0,101	0,100	0,097	0,094
H(69)	0,110	0,112	0,115	0,116
H(70)	0,095	0,096	0,096	0,092
C(71)	-0,109	-0,112	-0,134	-0,154
C(72)	-0,136	-0,124	-0,097	-0,096
C(73)	-0,093	-0,091	-0,098	-0,100
C(74)	-0,101	-0,105	-0,105	-0,107
C(75)	-0,080	-0,081	-0,089	-0,091
C(76)	-0,093	-0,093	-0,091	-0,090
C(77)	-0,177	-0,177	-0,196	-0,184
H(78)	0,093	0,091	0,123	0,143
H(79)	0,100	0,099	0,090	0,088
H(80)	0,095	0,094	0,088	0,083
H(81)	0,096	0,095	0,089	0,083
H(82)	0,087	0,087	0,081	0,076
H(83)	0,118	0,119	0,123	0,131
H(84)	0,094	0,094	0,093	0,074
H(85)	0,101	0,099	0,103	0,111

Таким образом, в настоящей работе выполнено квантовохимическое изучение механизма инициирования катионной полимеризации *n*-метилстирола под действием комплексного катализатора  $\text{BF}_3 \cdot \text{HF}$  с толуолом в соотношении 1:4 методом *ab initio*. Анализ изменения зарядов на атомах, непосредственно участвующих в реакции (Рис. 4), поведение фрагментов реакции, разрывы и формирования новых связей свидетельствуют о том, что исследуемый механизм представляет собой обычное акцептирование протона  $\text{H}(1)^+$  из катализатора  $\text{BF}_3 \cdot \text{HF}$  и присоединение его к  $\alpha$ -углеродному атому мономера. Рассчитаны величины  $E_A=78$  кДж/моль,  $E_T = -3$  кДж/моль.

### Список литературы

1. Кеннеди, Дж., Катионная полимеризация олефинов, Изд-во «Мир»: М., 1978, 431 с. 2.
2. Оудиан, Дж., Основы химии полимеров, Изд-во «Мир»: М., 1974, 614 с.
3. Бабкин, В.А., Андреев Д.С., Игнатов А.В. и др., Расчет механизма взаимодействия комплексного катализатора  $\text{HF-BF}_3$  с *n*-метилстиролом в толуоле стехиометрического состава 1:1:1 методом *ab initio*, Fluorine Notes, 2021, 2(135), 3-4.

4. Бабкин, В.А., Андреев Д.С., Игнатов А.В. и др., Механизм иницирования катионной полимеризации *n*-метилстирола в присутствии катализатора  $\text{BF}_3 \cdot \text{HF}$  в толуоле в соотношении 1:1:2, Fluorine Notes. **2021**, 3(136), 5-6.
1. 5. Бабкин В.А., Андреев Д.С., Игнатов А.В. и др., Механизм иницирования катионной полимеризации *n*-метилстирола в присутствии катализатора  $\text{BF}_3 \cdot \text{HF}$  в толуоле в соотношении 1:1:3, Fluorine Notes. **2021**, 5(138), 3-4.
5. Цирельсон, В.Г., Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела, Изд-во «Бином», **2010**, 422 с.
6. V. A. Babkin and others, Quantum-chemical research of the interaction mechanism of the complex catalyst chloride aluminium-hydrochloric acid and p-methylstyrene in toluene by the ab initio method, Oxidation Communications, **2020**, 43(2), 171-176.
7. V. A. Babkin and others, Quantum chemical calculation of initiation mechanism of cationic polymerisation of propylene with chloride-aluminium aquacomplex, Oxidation Communications, **2020**, 43(1), 24-29.
8. V. A. Babkin and others, Quantum chemical investigation of the initiation mechanism of the cationic polymerisation of 4-methylpentene-1 with chloride-aluminum aquacomplex, Oxidation Communications, **2019**, 42(3), 275-281.
9. V. A. Babkin and others, On the mechanism of cationic polymerisation of p-isopropylstyrene in the presence of a complex catalyst boron fluoride-water, Oxidation Communications, **2019**, 42(1), 56-62.
10. Granovsky, A. A., Firefly version 8, **2013**. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
11. M.W. Schmidt and others, General Atomic and Molecular Electronic Structure System, J. Comput. Chem., **1993**, 14, 1347-1363.
12. B.M. Bode, M.S. Gordon, MacMolPlt: A Graphical User Interface for GAMESS, Journal of Molecular Graphics, **1998**, 16, 133-138.