

Изучение взаимодействия комплексного катализатора $\text{H}_2\text{O}-\text{BF}_3$ с *n*-метилстиролом в толуоле стехиометрического состава 1:1:2 методом *ab initio*

Study of the interaction of the $\text{H}_2\text{O}-\text{BF}_3$ complex catalyst with *p*-methylstyrene in toluene of stoichiometric composition 1:1:2 using the *ab initio* method

В.А. БАБКИН¹, Д.С. АНДРЕЕВ¹, А.В. ИГНАТОВ¹, В. В. ВОВКО²,
Е.С. ТИТОВА^{3,4}, А.И. РАХИМОВ³, М.И. АРЦИС⁵, Г.Е. ЗАЙКОВ⁵

V.A. BABKIN¹, D.S. ANDREEV¹, A.V. IGNATOV¹, V.V. VOVKO²,
E.S. TITOVA^{3,4}, A.I. RAKHIMOV³, M.I. ARTSIS⁵, G.E. ZAIKOV⁵

¹ Себряковский филиал Волгоградского государственного технического университета, Волгоградская область, г. Михайловка, Россия

² Институт архитектуры и строительства Волгоградского государственного технического университета, Волгоград, Россия

³ Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

⁴ Волгоградский государственный медицинский университет, Волгоград, Россия

⁵ Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия

¹ Sebyakovsky Branch of Volgograd State Technical University, Mikhailovka, Volgograd Region, Russia

² Institute of Architecture and Construction of Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia

³ Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia

⁴ Volgograd State Medical University of the Ministry of Health of Russia, Volgograd, Russia

⁵ N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

titova051@rambler.ru

Впервые выполнено квантово-химическое изучение реакции протонирования мономера катионной полимеризации *n*-метилстирола в присутствии комплексного катализатора фторид бора – вода в толуоле стехиометрического состава 1:1:2 методом *ab initio* с координатой реакции $\text{RC}_1\text{-H}_{20}$. Показано, что величина энергии активации равна 123 кДж/моль, а тепловой эффект реакции равен 86 кДж/моль. Доказано, что взаимодействие изучаемого каталитического комплекса с *n*-метилстиролом в толуоле стехиометрического состава 1:1:2 представляет собой согласованный процесс.

Ключевые слова: *n*-метилстирол, протонирование, катализатор фторид бора, энергия активации, тепловой эффект реакции, метод *ab initio*

For the first time, a quantum-chemical study of the reaction of protonation of the monomer of cationic polymerization of *p*-methylstyrene in the presence of a complex catalyst boron fluoride – water in toluene with a stoichiometric composition of 1:1:2 was carried out by the *ab initio* method with the reaction coordinate $\text{RC}_1\text{-H}_{20}$. It is shown that the value of the activation energy is 123 kJ/mol, and the thermal effect of the reaction is 86 kJ/mol. It has been proved that the interaction of the studied catalytic complex with *p*-methylstyrene in toluene of stoichiometric composition 1:1:2 is a coordinated process.

Keywords: *p*-methylstyrene, protonation, boron fluoride catalyst, activation energy, reaction heat, *ab initio* method

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-7-8-9-11

Введение

Полистирол, получаемый по катионному механизму, обычно используется как добавка в полимербетоны. Меняя лигандное окружение в каталитическом комплексе – кислоте Льюиса (BF_3 , BF_2CH_3 , BF_2CH_2 , $\text{BF}_2\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{BF}_2\text{C}_3\text{H}_7$, $\text{BF}_2\text{C}_4\text{H}_9$, BF_3CH_2 , $\text{BF}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, AlCl_2CH_3 и т.п.) и Бренстеда (например, сокатализатор $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), а также природу растворителя (толуол, гептан, гексан и т.д.) и стехиометрический состав, можно улучшать физико-химические свойства полистирола. Влиянию лигандного окружения и природы сокатализатора посвящена монография [1]; по изучению влияния стехиометрического состава комплексного катализатора по отношению к растворителю уже появились новые работы [2–6]. Например, была замечена тенденция, что в системе олефин (этилен, пропилен, изобутилен) – катализатор $\text{BF}_3\text{-HF}/\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ – толуол стехиометрический состав влияет на энергию активации катионной полимеризации: с увеличением количества толуола в реакционной среде энергия активации реакции инициирования катионной полимеризации олефина уменьшается [7, 8]. В настоящей работе аналогично изучается влияние стехиометрического со-

става катализатора $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ (I) – толуол (II) на энергетику стадии протонирования в катионной полимеризации *n*-метилстирола (III). Ранее в работах [9–10] было изучено взаимодействие систем (III) – (I) без растворителя и во (II) стехиометрического состава 1:1:1. В связи с этим целью настоящей работы логично является изучение протонирования (III) в присутствии комплексного катализатора (I) в толуоле (II) стехиометрического состава 1:1:2 в рамках молекулярной модели.

Методическая часть

Для изучения первой стадии реакции полимеризации был выбран квантово-химический метод *ab initio* в базе RHF/6-311g**[11]. В качестве координаты реакции было выбрано расстояние между атомами C(1) и H(20). Было условно выделено три стадии: первая – стадия координации мономера *n*-метилстирола относительно комплексного катализатора $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ (ступени №1–7), вторая стадия – стадия разрыва π -связи мономера (ступени №8–17) и третья стадия – формирование активного центра (АЦ) (ступени №18–21). Расчет выполнялся в рамках молекулярной модели в толуоле с использованием программ [12–14] согласно ранее использованной автора-

ми методике [15–19]. Расчёт выполнялся в основном состоянии, общий заряд равен 0, мультиплетность $M = 2S + 1 = 1$ (S – суммарный спин = 0, так как все электроны спарены). Закон сохранения заряда выполнялся на каждом этапе расчёта (общая сумма зарядов на всех атомах равнялась 0).

Результаты расчетов

На рис. 1 представлено геометрическое и электронное строение исходной модели (I) – (II) – (III). На рис. 2 показана структура после взаимодействия катализатора с (III). На рис. 3 представлен энергетический профиль данного взаимодействия вдоль координаты реакции R_{C1-H20} . Изменения зарядов, непосредственно участвующих в изучаемой реакции C(1), C(2), H(20) и O(21), показаны на рис. 4. Изменение длин связей вдоль пути реакции, валентных углов, зарядов на атомах молекулярной системы в процессе протонирования представлены в табл. 1.

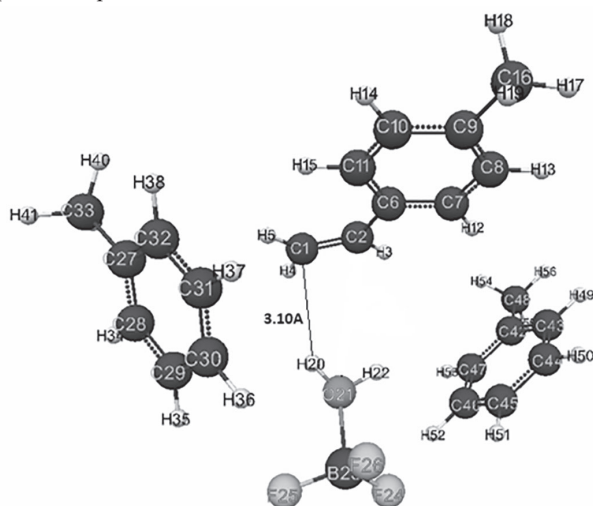


Рис. 1. Исходная модель взаимодействия компонентов системы (I) – (II) – (III).

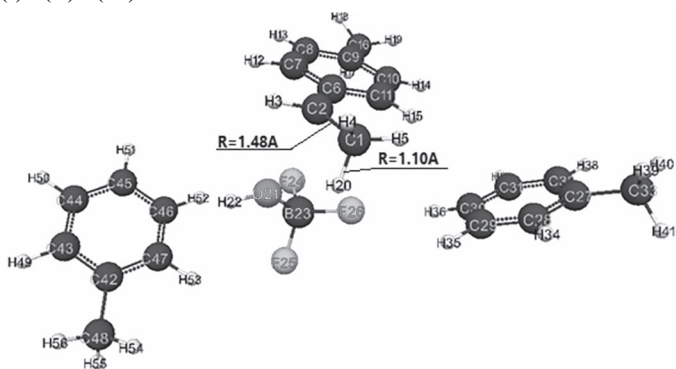


Рис. 2. Результат реакции взаимодействия компонентов системы (I) – (II) – (III).

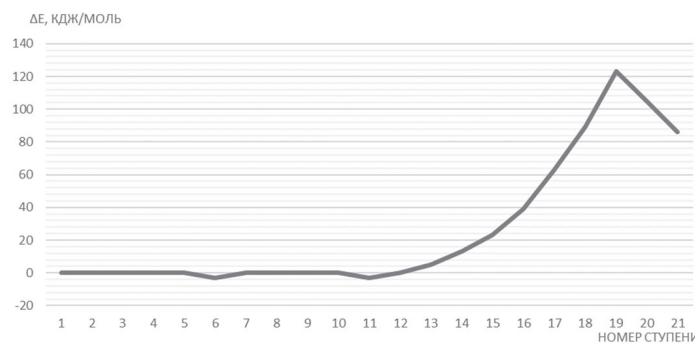


Рис. 3. График изменения энергии вдоль координаты реакции R_{C1-H20} .

Проанализируем изменение зарядов на атомах, непосредственно участвующих во взаимодействии.

На 1-й стадии заряд на атоме C1 меняется с -0,222 до -0,275, на 2-й стадии – с -0,286 до -0,353, на 3-й стадии – с -0,360 до -0,220. На атоме C2 заряд меняется с -0,142 до -0,134; с -0,134 до -0,090; с -0,069 до 0,163. На 1-й стадии заряд на атоме H20 меняется с 0,331 до 0,330, на 2-й стадии – с 0,331 до 0,348, на 3-й стадии –

с 0,350 до 0,207. На атоме O21 заряд меняется с -0,453 до -0,454; с -0,453 до -0,448; с -0,462 до -0,625. Заряд на атоме B23 меняется с 0,836 до 0,830; с 0,827 до 0,797; с 0,796 до 0,855.

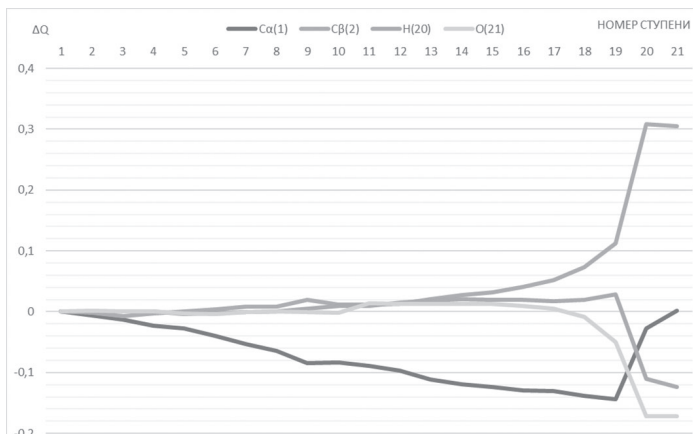


Рис. 4. График изменения зарядов на атомах, непосредственно участвующих в реакции.

Заряды на атомах толуолов (C27–C33 и H34–H41; C42–C48 и H49–H56) вдоль координаты реакции менялись в следующих диапазонах: для C27–C33 – от -0,189 до -0,130, для H34–H41 – от 0,138 до 0,135; для C42–C48 – от -0,175 до -0,176, для H49–H56 – от 0,131 до 0,084. В процессе реакции происходит одновременный разрыв связей O21–H20 и превращение C1–C2 π -связи (двойной) в σ -связь (одинарную) и формирование новой связи – C1–H20 и противоиона $[BF_3 \cdot OH]^-$ (рис. 2). При этом энергия активации реакции равна 123 кДж/моль, а тепловой эффект – 86 кДж/моль. Изменение зарядов на атомах, поведение фрагментов реакции, разрывы и формирования новых связей свидетельствуют о том, что реакция идёт по схеме согласованных взаимодействий.

Заключение

Таким образом, авторами была впервые изучена стадия протонирования катионной полимеризации *n*-метилстирола в присутствии комплексного катализатора аквакомплекса фторида бора в толуоле стехиометрического состава 1:1:2 в рамках молекулярной модели на электронном уровне. Получена атомно-молекулярная структура активного центра изучаемой реакции. Рассчитаны энергетические параметры этой реакции (энергия активации 123 кДж/моль, тепловой эффект 86 кДж/моль). Установлено, что эта реакция носит барьерный характер, экзотермична и проходит по схеме согласованных взаимодействий. В конечном счёте, полученные энергетические характеристики для различных комплексных катализаторов – кислот Льюиса (метилдифторид бора, этилдифторид бора, диэтилдифторид бора, триэтилдифторид бора и т.д.), позволят подобрать на практике наиболее эффективные комплексные катализаторы, для получения полистиролов с различными молекулярными массами и другими физико-химическими свойствами, то есть на стадии протонирования управлять процессом полимеризации. А это, в свою очередь, позволит улучшать свойства полистирола.

Литература

1. Бабкин В.А. Квантово-химические аспекты катионной полимеризации олефинов / В.А. Бабкин, Г.Е. Заиков, К.С. Минскер. – Уфа: Гилем, 1996. – 188 с.
2. Расчет механизма взаимодействия комплексного катализатора $HF-BF_3$ с *n*-метилстиролом в толуоле стехиометрического состава 1:1:1 методом AB INITIO/ В.А. Бабкин [и др.] // Fluorine notes. – 2021. – №2 (135). – С. 3–4.
3. Изучение механизма взаимодействия комплексного катализатора хлорид алюминия – соляная кислота и *n*-метилстирола в толуоле / В. А. Бабкин [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2020. – Т. 23, №1. – С. 9–11.
4. 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/ В. А. Бабкин [и др.] // Fluorine notes. – 2020. – №4 (131). – С. 5–6.

5. About the mechanism of interaction of the complex catalyst aluminum chloride - hydrochloric acid and *p*-methylstyrene in toluene by method *ab initio* [текст] / V. A. Babkin [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2020. – Т. 23, №12. – С. 17–19.
6. Механизм инициирования катионной полимеризации *p*-метилстирола в присутствии катализатора $\text{BF}_3 \cdot \text{HF}$ в толуоле в соотношении 1:1:3/ В. А. Бабкин [и др.] // Fluorine notes. – 2021. – №5(138). – С. 3–4.
7. Энергетика реакции инициирования катионной полимеризации этилена, пропилена и изобутилена. Катализатор – аквакомплекс хлорида алюминия. Растворитель – толуол / В. А. Бабкин [и др.]. – Волгоград: ВолГТУ. – 2021. – 156 с.
8. Энергетика реакции инициирования катионной полимеризации этилена и пропилена. Катализатор – хлорид алюминия – соляная кислота. Растворитель – толуол / В. А. Бабкин [и др.]. – Волгоград: ВолГУ. – 2021. – 124 с.
9. Применение метода *ab initio* для изучения взаимодействия комплексного катализатора $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с *p*-метилстиролом/ В. А. Бабкин [и др.] // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2019. – №12 (235). – С. 63–70.
10. Изучение взаимодействия комплексного катализатора $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с *n*-метилстиролом в толуоле методом *ab initio* / В. А. Бабкин [и др.]. // Fluorine notes. – 2020. – №2 (129). – С. 3–4.
11. Цирельсон, В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела / В.Г. Цирельсон. – М.: Бинوم, 2010. – 496 с.
12. Granovsky, A.A. Firefly version 8 / A. A. Granovsky // – 2013. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
13. General Atomic and Molecular Electronic Structure System. / M.W. Schmidt [and others] // J. Comput. Chem. – 1993. – Vol. 14. – pp. 1347–1363. doi:10.1002/jcc.540141112.
14. Bode, B.M. and Gordon, M.S. MacMolPlt: A Graphical User Interface for GAMESS // Journal of Molecular Graphics. – 1998. – Vol. 16. – pp. 133–138.
15. 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. / V.A. Babkin [and others] // Oxidation Communications. – 2020. – Vol. 43. – pp. 171–176.
16. Quantum Chemical Calculation of Initiation Mechanism of Cationic Polymerisation of Propylene with Chloride–Aluminium Aquacomplex. / V. A. Babkin [and others] // Oxidation Communications. – 2020. – Vol. 43, №1. – pp. 24–30.
17. 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. – Vol. 42, No 3. – pp. 275–281.
18. 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. – Vol. 42, No 1. – pp. 56–62.
19. Babkin, V.A. About the protonation mechanism of some styrenes / V.A. Babkin [and others] // Oxidation Communications. – 2021. – Vol. 44, No4. – pp. 811–816.