

**Механизм инициирования катионной полимеризации этилена
в присутствии аквакомплекса хлорида алюминия
в гептане стехиометрического состава 1:1:1:2 на квантовом уровне**
**Mechanism of initiation of ethylene cationic polymerization
in the presence of an aluminum chloride aquacomplex in heptane
with a stoichiometric composition of 1:1:1:2 at the quantum level**

В.А. БАБКИН¹, Д.С. АНДРЕЕВ¹, А.В. ИГНАТОВ¹, М.И. АРЦИС², В.С. БЕЛОУСОВА³

V.A. BABKIN¹, D.S. ANDREEV¹, A.V. IGNATOV¹, M.I. ARTSIS², V.S. BELOUSOVA³

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

² Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия

³ Первый Московский государственный медицинский университет имени И.М. Сеченова, Москва, Россия

¹ Sebyakovsky branch of Volgograd State Technical University, Volgograd region, Mikhaylovka, Russia

² N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

³ I.M. Sechenov First Moscow State Medical University, Moscow, Russia

chembio@sky.chph.ras.ru

В настоящей работе теоретическим квантовохимическим методом *ab initio* RHF изучен механизм инициирования этилена в присутствии катализатора хлорид алюминия – вода в растворителе гептане стехиометрического состава 1:1:1:2. Получено значение энергии активации и теплового эффекта этой реакции. Эти данные могут быть полезными для дальнейших исследований в области катионной полимеризации, а также могут быть использованы при разработке новых технологических процессов полиэтилена с заданными физико-химическими свойствами, которые необходимы для волоконной оптики.

Ключевые слова: этилен, метод *ab initio* RHF 3.21G, реакция инициирования, хлорид алюминия – вода, энергия активации, тепловой эффект, растворитель, гептан

In this paper, the mechanism of ethylene initiation in the presence of an aluminum chloride – water catalyst in a heptane solvent of stoichiometric composition 1:1:1:2 was studied using the *ab initio* RHF theoretical quantum chemical method. The activation energy and thermal effect of this reaction were obtained. These data can be useful for further research in the field of cationic polymerization, and can also be used in the development of new technological processes of polyethylene with specified physicochemical properties characteristic of fiber optics.

Keywords: ethylene, *ab initio* RHF 3.21G method, initiation reaction, aluminum chloride – water, activation energy, thermal effect, solvent, heptane

DOI: 10.35164/0554-2901-2024-01-24-26

Введение

Этилен, химическое соединение с формулой C_2H_4 , является важным компонентом в производстве полиэтилена [1]. Полиэтилен, полимер, получаемый из этилена, широко используется в различных отраслях промышленности благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам. Полиэтилен является одним из наиболее распространенных пластиков в мире и имеет широкий спектр применений, используется в производстве пленки и упаковки, пластиковых бутылок, контейнеров, труб, изоляционных материалов, электрических кабелей, деталей автомобилей и т.п. В медицине этилен также применяется, например, в процессе стерилизации медицинского оборудования. Несмотря на свою популярность, производство полиэтилена также имеет некоторые негативные стороны: в процессе синтеза полиэтилена из этилена выделяется большое количество парниковых газов. Поэтому в последние годы проводятся исследования и разработки новых методов производства полиэтилена с меньшим негативным воздействием на окружающую среду. Одним из таких методов является использование катализаторов, работающих на основе наноструктурных материалов, обладающих высокой активностью и селективностью в процессе полимеризации этилена. Их использование позволяет сделать процесс производства полиэтилена более экологически безопасным.

Кроме того, современные исследования направлены на разработку биоразлагаемого полиэтилена, который может разлагаться в

природных условиях, что позволит в будущем уменьшить объем пластиковых отходов. Биоразлагаемый полиэтилен может быть использован в упаковке продуктов питания, сельскохозяйственных пленках и других областях, где требуется временное использование пластиковых материалов. Таким образом, разработка новых методов производства полиэтилена с более низким воздействием на окружающую среду и создание биоразлагаемых аналогов являются актуальными направлениями в современной промышленности.

Чтобы получить полиэтилен с необходимыми физико-химическими свойствами, процесс полимеризации должен быть тщательно контролируемым. Одним из способов управления реакцией полимеризации является изменение лигандного окружения кислоты Льюиса и Бренстеда, которые являются частью комплексных катализаторов процесса полимеризации. Модификация этих катализаторов позволяет варьировать скорость процесса полимеризации и молекулярную структуру полимера, что в свою очередь влияет на его свойства и параметры. Управление реакцией полимеризации в процессе производства может быть осуществлено путём варьирования лигандного окружения кислоты Льюиса и Бренстеда, которые входят в состав комплексных катализаторов этого процесса, так как полимеризация является процессом каталитическим. Меняя природу кислоты Льюиса ($AlCl_2R_{3-n}$, BF_2R_{3-n} , $MgCl_2R_{2-n}$ и др.) и Бренстеда (протонатора H_2O , HCl , HF , ROH), а также природу растворителя (гептан, толуол различного стехиометрического состава с катализатором), например, $1(AlCl_3) : 1(H_2O) : 1(C_2H_4) : 1(гептан)$,

можно получать полиэтилен с заранее заданными свойствами [2, 3]. Для этого нужно знать механизмы полимеризации (в частности, катионной) – иницирование, рост, обрыв. Из вышесказанного ясно, что управлять процессом полимеризации лучше на стадии иницирования, меняя природу кислоты Льюиса и Бренстеда. Кроме того, несомненный интерес представляет внедрение в практику новых, более эффективных каталитических систем, так как в рамках известных каталитических систем этилен трудно полимеризуется по катионному механизму. Применение новых катализаторов с более низкой энергией активации и более высоким тепловым эффектом реакции может способствовать повышению качества полиэтилена. В связи с этим, изучение механизма иницирования этилена в присутствии различных катализаторов и, в частности, $AlCl_3-H_2O$ в гептане на квантовом уровне является актуальным, так как параллельно с изучением механизма мы получаем важную информацию об энергии активации и тепловом эффекте реакции, которые нужно знать при разработке новых технологических процессов синтеза полиэтилена с новыми, уникальными свойствами, направленными на улучшение физико-химических свойств полиэтилена.

Целью настоящей работы является расчёт на электронном уровне механизма иницирования этилена в присутствии катализатора $AlCl_3-H_2O$ в гептане стехиометрического состава 1:1:1:2 теоретическим квантовохимическим методом RHF и оценка значений активационного барьера (E_A) и теплового эффекта (Q).

Методическая часть

Для исследования механизма первой стадии катионной полимеризации системы $AlCl_3-H_2O$ –этилен–гептан стехиометрического состава 1:1:1:2 был выбран классический квантовохимический метод *ab initio* RHF в базисе 3-21G как один из лучших методов для оценивания квантовохимических параметров [4, 5]. Для моделирования использовалось программное обеспечение [6–8]. Моделирование выполнялось в соответствии с правилом Марковникова – протон атакует наиболее гидрогенизированный углеродный атом этилена C(1). Нами было проведено исследование механизма иницирования с использованием методики, которая ранее была применена в работах [9, 10]. В качестве координаты реакции была выбрана связь $R_{C(1)-H(8)}$. Мультиплетность M была равна 1, так как $M = 2S + 1$, где S – суммарный спин, который в данном случае равен 0, поскольку все электроны спарены. Важно отметить, что на каждом шаге взаимодействия катализатора и этилена выполнялся закон сохранения заряда.

Результаты расчетов

Результаты расчетов позволяют нам получить более подробное представление о механизме иницирования катионной полимеризации этилена в присутствии катализатора $AlCl_3-H_2O$ в гептане стехиометрического состава 1:1:1:2. На рис. 1 представлена исходная модель. Конечная структура после взаимодействия катализатора с мономером показана на рис. 2. Изменение общей энергии системы вдоль выбранных координат реакции представлено на рис. 3. Изменение зарядов на атомах моделей показано на рис. 4.

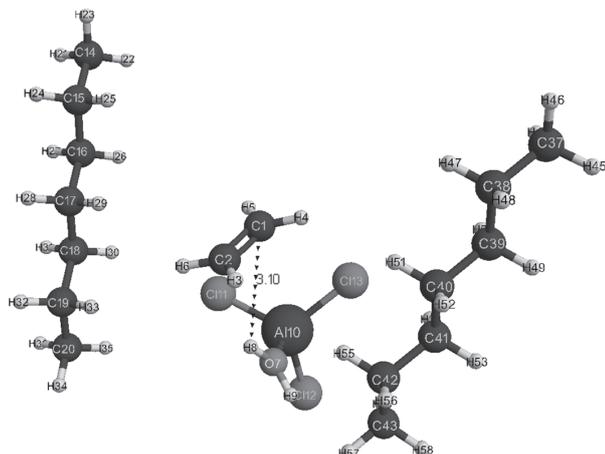


Рис. 1. Исходная модель взаимодействия этилена в присутствии аквакомплекса хлорида алюминия в гептане стехиометрического состава 1:1:1:2.

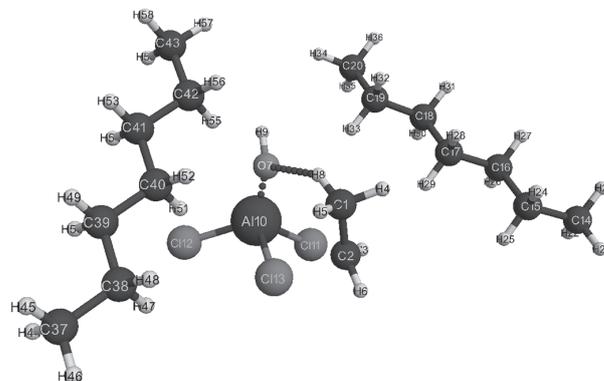


Рис. 2. Конечная модель взаимодействия этилена в присутствии аквакомплекса хлорида алюминия в гептане стехиометрического состава 1:1:1:2.

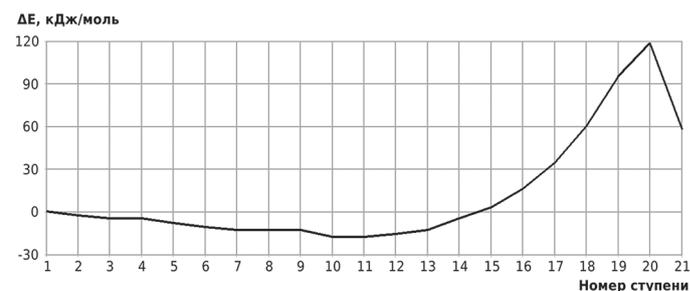


Рис. 3. Изменение общей энергии (ΔE) вдоль направления реакции (1).

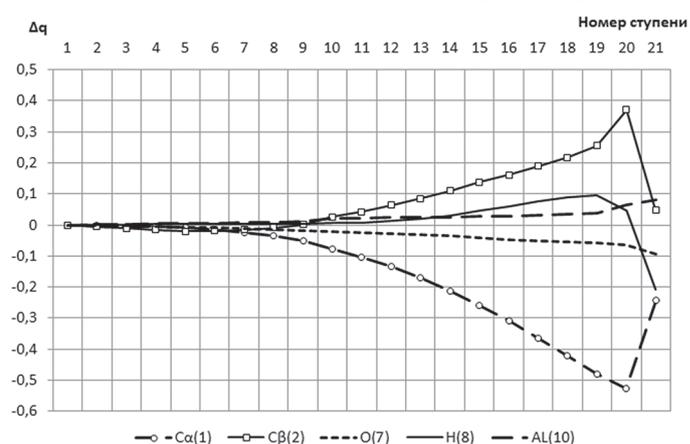


Рис. 4. Изменение зарядов вдоль координаты реакции на атомах, непосредственно участвующих в реакции ($C_\alpha(1)$, $C_\beta(2)$, $O(7)$, $H(8)$, $Al(10)$).

В процессе реакции происходит одновременный разрыв связей $O(7)-H(8)$, превращение двойной $C(1)=C(2)$ связи в одинарную и формирование новой связи – $C(1)-H(8)$ и противоиона $[AlCl_3 - OH]^-$ (см. рис. 2). Энергетический барьер реакции равен 136 кДж/моль, а энтальпия равна 76 кДж/моль. Реакция носит эндотермический характер.

Заключение

Таким образом, нами была изучена стадия иницирования катионной полимеризации этилена под действием комплексного катализатора $AlCl_3-H_2O$ в гептане стехиометрического состава 1:1:1:2. Получена электронная структура образовавшегося активного центра. Рассчитаны значения E_A и Q этой реакции. Установлено, что реакция эндотермична и носит черты согласованных взаимодействий. Полученные данные квантовохимических расчётов ($E_A = 136$ кДж/моль и $Q = 76$ кДж/моль) могут быть полезными для дальнейших исследований в области катионной полимеризации и создания квантовой теории электрофильных процессов, а также для поиска новых, более эффективных (селективных, экологически чистых и т.п.) катализаторов для получения полиэтилена с заданными физико-химическими свойствами.

Литература

1. Этилен [Электронный ресурс] // Википедия. 2023. URL: <https://ru.wikipedia.org/?curid=226&oldid=130895522> (дата обращения: 29.11.2023).

2. Кеннеди Дж. [Kennedy J.] Катионная полимеризация олефинов: пер. с англ. М.: Мир, 1978. 431 с.
 3. Бабкин В.А., Заиков Г.Е., Минскер К.С. Квантовохимические аспекты катионной полимеризации олефинов // Уфа: Гилем, 1996. 188 с.
 4. Ермаков А.И. Квантовая механика и квантовая химия // М.: Юрайт, 2016. 555 с.
 5. Цирельсон, В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела // М.: Бином, 2010. 422 с.
 6. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General Atomic and Molecular Electronic Structure System // Journal of Computational Chemistry. 1993. Vol.14. PP. 1347–1363.
 7. Granovsky A.A. Firefly version 8: [Электронный ресурс] // Firefly computational chemistry program. 2013. URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html> (дата обращения: 18.09.2023).
 8. Bode B.M., Gordon M.S. MacMolPlt: A Graphical User Interface for GAMESS // Journal of Molecular Graphics. 1998. №16. PP. 133–138.
 9. Babkin, V.A. Quantum Chemical Calculation Of Initiation Mechanism Of Cationic Polymerisation Of Propylene With Chloride–Aluminium Aquacomplex / V.A. Babkin, D.S. Andreev, A.V. Ignatov, V.S. Belousova, V.T. Fomichev, M.I. Artsis, G.E. Zaikov // Oxidation Communications. 2020. Vol. 43, №1. PP. 24–29.
 10. Babkin, V.A. Quantum Chemical Study Of Initiation Mechanism Of Cationic Polymerisation Of Isobutylene With Chloride–Aluminum Aqua Complex / V.A. Babkin, D.S. Andreev, A.V. Ignatov, I.I. Bakholdin, A.P. Knyazev, V.S. Belousova, V.T. Fomichev, M.I. Artsis, G.E. Zaikov // Oxidation Communications. 2019. Vol. 42, №4. PP. 437–442.
-
-