

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ КОМПЛЕКСОВ МЕТИЛАКРИЛАТА С ТЕТРАХЛОРИДОМ ТИТАНА

Бондалетова Л.И., Бондалетов В.Г., Бондалетов О.В., Старцева К.С.

*ФГОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,
Томск, e-mail: bondli@tpu.ru*

При получении мономеров из углеводородного сырья на установках пиролиза этилен-пропиленовых производств количество образующихся побочных жидких продуктов пиролиза сопоставимо с выходом целевых продуктов (этилена, пропилена), поэтому организация переработки жидких продуктов пиролиза является логичным решением задачи охраны окружающей среды. Ценными продуктами, которые можно получить, используя жидкие продукты пиролиза, являются нефтеполимерные смолы. Однако, ввиду ограниченности применения смол в качестве самостоятельного пленкообразующего, возникает необходимость их функционализации. *Наиболее перспективным способом получения модифицированных смол является метод введения полярных сомономеров в исходное сырье – фракции жидких продуктов пиролиза и дальнейшая их полимеризация.* В данной статье в качестве модифицирующего агента выбраны алкилакрилаты, не способные полимеризоваться под действием катионных катализаторов (SnCl_4 , TiCl_4), но способные образовывать комплексы с молекулой акцептора, например, TiCl_4 . На основании результатов исследования полученных комплексов можно предложить механизм получения модифицированных смол. Квантово-химические расчеты комплексов метилакрилата и тетрахлорида титана выполнены полуэмпирическим методом PM6 программы MOPAC 2009. Установлено, что при молярном соотношении метилакрилат: TiCl_4 , равном 2:1, образуются шестикоординатные комплексы октаэдрической конформации цис- и транс-формы с координацией атома металла TiCl_4 по карбонильной и двойной связи метилакрилата. Комплексообразование приводит к поляризации р-электронов двойной связи, в результате чего становится возможной сополимеризация полученного комплекса с мономерами жидких продуктов пиролиза.

Ключевые слова: комплексы, метилакрилат, тетрахлорид титана, сополимеризация, нефтеполимерные смолы

QUANTUM CHEMICAL CALCULATIONS OF METHYLACRYLATE-TITANIUM TETRACHLORIDE COMPLEXES

Bondaletova L.I., Bondaletov V.G., Bondaletov O.V., Startseva K.S.

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: bondli@tpu.ru

The amount of liquid pyrolysis products (LPP) obtained while producing monomers using ethylene-propylene pyrolysis equipment is close to the amount of the desired product itself (ethylene, propylene). Therefore, efficient LPP processing is a logical solution to the problem of environmental pollution. The most valuable products that can be obtained using the LPP are petroleum resins. However, due to the fact that petroleum resins are rarely used as independent film binder, there have to be a way of their functionalization. The most promising way of obtaining modified PR is introducing polar comonomers into raw materials (unsaturated fraction of liquid pyrolysis products) and their subsequent polymerization. In this paper alkylacrylate is selected as a modifying agent. It cannot be polymerized under the influence of cationic catalysts such as aprotic acids (SnCl_4 , TiCl_4), however is capable of forming complexes with an acceptor molecule, such as TiCl_4 . As a result of the study of aforementioned complexes the following mechanism of obtaining modified resins was proposed. Quantum-chemical calculations of TiCl_4 and methylacrylate complexes were carried out using the semi-empirical Parametric method number 6 (PM6) in MOPAC 2009. Our results demonstrate that when the molecular ratio of methylacrylate to TiCl_4 equals 2:1, the reaction products are octahedral six-coordinate complexes of cis- and trans forms. Ti atom coordinates with methylacrylate by ketonic and/or double bonds of the latter. Complex formation leads to polarization of the double bond π -electrons, which in turn makes copolymerization of the obtained complex and pyrolysis liquid product monomers possible.

Keywords: complexes, methylacrylate, titanium tetrachloride, copolymerization, petroleum resins

Нефтеполимерные смолы (НПС) – низкомолекулярные термопластичные полимеры, являющиеся составной частью более широкого класса материалов, углеводородных смол, получают полимеризацией непредельных соединений жидких продуктов пиролиза нефтепродуктов. Одним из недостатков НПС является отсутствие в структуре функциональных групп, что существенно ограничивает области их применения.

Для улучшения свойств НПС, снижения себестоимости и повышения качества лакокрасочных покрытий на их основе проводят совместную полимеризацию тяжелых фракций продуктов пиролиза углеводородного

сырья различного состава и температур выкипания под действием как радикальных, так и ионных катализаторов, что значительно расширяет ассортимент смол и, следовательно, области их применения. Так, совместной олигомеризацией алкилароматических мономеров: стирола, винилтолуола, винил-м-ксилола, а-метилстирола, изо-пропенилтолуола и изо-пропенил-м-ксилола с изопреном в среде растворителей (алкилароматических углеводородов) в присутствии перекиси трет-бутила получены соолигомеры с температурой размягчения не более 40°C, легко растворяющиеся в ароматических углеводородах и способные образовывать пленки с вы-

сокой адгезией к стеклу, металлу, дереву, которые после термообработки способны выдерживать температуру выше 200 °С [6]. А сополимеризацией циклопентадиеновых компонентов, замещенных винилароматических соединений и индена с исходным сырьем и последующим гидрированием полученных смол синтезированы НПС, пригодные в качестве адгезивов для белых и светлых теплостойких композиций [8]. В связи с необходимостью увеличения ресурсов синтетических пленкообразующих, работы по исследованию сополимеризации алкилароматических соединений жидких продуктов пиролиза с полярными мономерами приобретают исключительную важность. Следует отметить, что при каталитической (катионной) полимеризации активны все непредельные углеводороды (стирол, *α*-метилстирол, винилтолуолы, инден, циклопентадиен, дициклопентадиен, изопрен и др.), входящие в состав фракций пиролиза. Однако акриловые мономеры, выбранные в качестве модифицирующих агентов, не способны полимеризоваться под действием катионных катализаторов, например, апротонных кислот (тетрахлорид титана) или алкилпроизводных металлов (триэтилалюминий, диэтилалюминий хлорид), образуя с ними комплексы, что было доказано методами криоскопического и диэлектрометрического титрования [11] и спектральными методами [1, 2, 11].

Экспериментально нами было установлено, что при сополимеризации комплексов «акриловый мономер – $TiCl_4$ » с мономерами фракций пиролиза образуются НПС с выходом 37...54% [10]. Возможность сополимеризации, вероятно, связана с изменением дипольных моментов акриловых мономеров, со смещением электронной плотности или переносом заряда от одного компонента к другому при комплексообразовании. Изучение механизма сополимеризации непредельных соединений фракций с полярными мономерами (эфирами акриловой и метакриловой кислот) и исследование свойств полученных смол способствует более квалифицированным технологическим решениям в области получения модифицированных НПС.

Целью данной работы является теоретическое исследование состава и структуры комплексов «акриловый мономер – $TiCl_4$ » с помощью квантово-химических методов.

Материалы и методы исследования

Для моделирования комплексов различного строения и состава на основе метилакрилата (МА), как наиболее простой молекулы из рассматриваемых эфиров, и $TiCl_4$, оценки изменения дипольных момен-

тов и кратности образующихся связей в комплексах был выбран полуэмпирический метод PM6 программы MOPAC 2009.

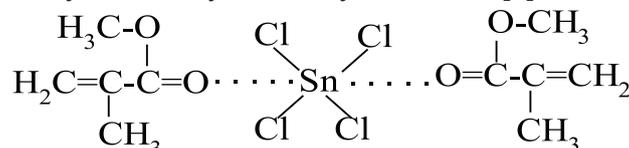
Результаты исследования и их обсуждение

Изучение строения органических соединений и механизма реакций тесно связано с использованием квантово-химических расчетов, позволяющих оценить электронное строение и геометрию молекул, суммарные заряды на атомах, энтальпию образования, изменение кратности двойной связи мономера в результате вхождения его в состав донорно-акцепторного комплекса [5]. В комплексах мономер обычно выступает как нуклеофильный агент, что влечет за собой перераспределение электронной плотности на атомах углерода двойной связи по сравнению со свободным мономером.

Существенная роль эффекта комплексообразования показана в процессах радикальной полимеризации. Присутствие комплексообразующих акцепторных агентов (солей лития, цинка) приводит к заметному повышению констант скорости реакции роста, что обусловлено повышением электрофильности двойной связи мономера, благоприятствующей его взаимодействию с макрорадикалами [5, 7]. Аналогичные или противоположные эффекты неизбежны и в ионных системах, т.к. активные центры ионного типа не менее чувствительны к смещению электронной плотности двойной связи мономера, чем радикалы. В реальных системах роль комплексообразования, по-видимому, сводится к перераспределению электронной плотности в молекуле мономера.

В синтезе модифицированных нефтеполимерных смол сополимеризацией непредельных соединений фракций жидких продуктов пиролиза с эфирами акриловой и метакриловой кислот принимают участие комплексы галогенида металла $TiCl_4$ (акцептора) с эфиром (донором). Образование межмолекулярных связей в них осуществляется в основном в результате частичного переноса электрона (или смещения электронной плотности) от молекулы донора к молекуле акцептора. О степени переноса заряда можно судить по величине дипольного момента межмолекулярной связи, о прочности образующихся связей – по энтальпии образования комплексов [4]. Эти два параметра далее нами будут рассмотрены в качестве наиболее важных для характеристики образующегося комплекса «метилакрилат – $TiCl_4$ ». На основании результатов исследования комплексов мож-

но предложить механизм иницирования и роста цепи, т.е. объяснить возможность получения нефтеполимерных смол при использовании в качестве модифицирующих агентов мономеров, не способных полимеризоваться по катионному механизму.



Методом диэлектromетрического титрования в работе [11] показано, что образование комплекса проходит постадийно: сначала при избытке TiCl_4 образуется соединение состава 1:1, затем при дальнейшем добавлении донора – соединение состава 1:2.

Молекула метилакрилата в процессе комплексообразования с TiCl_4 обладает двумя реакционными центрами: карбонильной и винильной группами. Поэтому существует возможность образования комплексов типа nV (n – неподеленная пара электронов карбонильной группы донора, V – вакантная орбита акцептора) или πV (π – электроны ненасыщенных связей донора). Также следует учитывать, что SnCl_4 и TiCl_4 дают с соединениями кисло-

Известно, что метилметакрилат способен образовывать окрашенный комплекс с SnCl_4 , который в отличие от комплексных соединений его со стиролом, инденом и другими мономерами этого типа является устойчивым [3]:

рода комплексы с координацией металла 5 (акцептор–донор) и 6 (донор–акцептор–донор) [9, 11] различной конформации: тетрагональной пирамиды, тригональной бипирамиды, октаэдрической конформации цис- и трансизомерных форм [4]. Для комплексов акриловых мономеров с TiCl_4 возможно образование комплексов цис-конформаций, в которых донор выступает как бидентантный агент [5].

Рассчитанные характеристики исходных молекул и комплексов различного состава: эквимольного (1:1), при избытке TiCl_4 (1:2) и недостатке (2:1) и строения с учетом наличия двух реакционноспособных центров МА и возможных конформаций комплекса, представлены в табл. 1, 2.

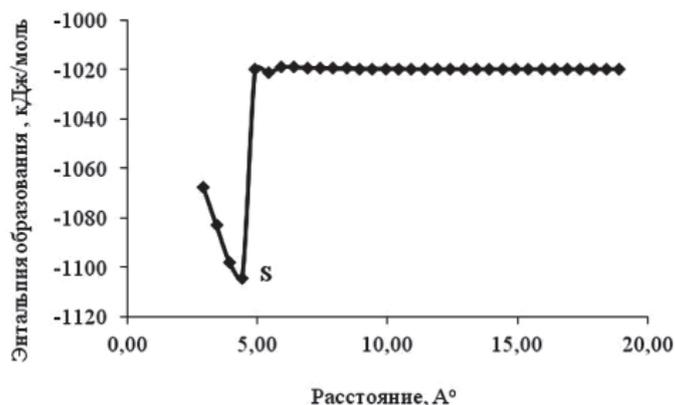
Таблица 1

Энтальпии образования и пространственное строение комплексов TiCl_4 –метилакрилат различного состава

Номер комплекса	Мольное соотношение TiCl_4 : МА	Тип	Энтальпия образования, ккал/моль (кДж/моль)	Конформация
1	2:1	$nV, \pi V$	-439,70 (-1839,71)	–
2	1:1	πV	-254,80 (-1067,61)	Тригональная бипирамида
3	1:1	nV	-263,18 (-1101,16)	Тригональная бипирамида
4	1:1	бидентантный: $nV, \pi V$	-257,72 (-1078,50)	Октаэдрическая
5	1:2	nV, nV	-349,48 (-1462,23)	Октаэдрическая транс
6	1:2	$nV, \pi V$	-349,70 (-1463,18)	Октаэдрическая транс
7	1:2	$\pi V, \pi V$	-338,65 (-1416,92)	Октаэдрическая транс
8	1:2	nV, nV	-349,48 (-1464,32)	Октаэдрическая цис
9	1:2	$nV, \pi V$	-337,84 (-1415,55)	Октаэдрическая цис

Установлено, что энтальпия образования комплекса TiCl_4 –МА состава 2:1 (комплекс 1) максимальна, т.е. его образование энергетически невыгодно. Величины зарядов на атомах, кратности связей и дипольного момента для этого комплекса также показывают, что существование его маловероятно: заряды на атомах второй молекулы TiCl_4 практически не меняются, следовательно, эта молекула не испытывает влияния молекулы-донора, т.е. в основном образуется комплекс состава 1:1.

Комплексы TiCl_4 –МА состава 1:1 имеют конформацию тригональной бипирамиды. Сравнивая энтальпии их образования, можно заключить, что комплексообразование идет в основном по карбонильной группе (комплекс 3, табл. 1). Изменение энтальпии образования (рисунок) при получении комплекса 2 (при сближении молекул TiCl_4 и МА), которое протекает через состояние (S), имеющее минимальную энтальпию образования (-1101,64 кДж/моль), практически равную энтальпии образования комплекса 3 (-1101,16 кДж/моль), дополнительно подтверждает этот факт.



Изменение энтальпии образования при сближении молекул $TiCl_4$ и MA

Получение бидентантного комплекса $TiCl_4$ -MA состава 1:1 октаэдрической конформации (комплекс 4) маловероятно, т.к. энтальпия образования его значительно выше ($-1078,5$ кДж/моль).

При дальнейшем добавлении донора (MA) идет образование шестикоординационных комплексов $TiCl_4$ -MA октаэдрической конформации цис- и транс- формы с координацией атома металла $TiCl_4$ по карбонильной и двойной связи метилакрилата (комплексы 5–9, табл. 1). Минимальная энтальпия соответствует образованию комплексов цис-формы с координацией металла по карбонильной группе (комп-

лекс 8, $-1464,32$ кДж/моль). Полученные результаты согласуются с результатами исследований комплексообразования $TiCl_4$ с альдегидами (производные бензальдегида) и кетонами [12].

Энтальпия образования комплекса транс-формы (комплекс 6, $-1463,18$ кДж/моль) с координацией по карбонильной и двойной связям близка к энтальпии образования комплекса 8, что позволяет сделать вывод о возможности образования цис- и транс-изомеров комплексов, как было показано при исследовании комплексов $TiCl_4$ с органическими сульфидами [4]. Далее рассмотрим эти два комплекса.

Таблица 2

Результаты расчетов комплексов ТХТ-МА

Номер комплекса	Мольное соотношение $TiCl_4$:MA	Кратность связи			Дипольный момент, Д
		Ti-C	Ti-O	C = C	
1	0:1	–	–	1,954	2,507
2	1:1	0,002–0,007	0,435	1,924	6,907
3	1:1	0,001–0,007	0,435	1,928	8,075
4	1:1	0,001–0,011	0,385	1,937	9,700
6	1:2	0,007	0,417	1,935	8,023
		0,002	0,438	1,928	
8	1:2	0,007	0,430	1,942	8,244
		0,002	0,433	1,914	

Результаты выполненных расчетов (табл. 2) показывают, что дипольные моменты комплексов, в которых донорной является карбонильная группа, высоки и близки между собой (комплексы 3, 6, 8). Наиболее полярным является комплекс 4, в котором метилакрилат выполняет функцию бидентантного агента, но энтальпия образования этого комплекса выше, чем у остальных исследованных комплексов состава 1:1 (табл. 1). Полученные данные указывают на то, что вероятность образования комплексов с участием кар-

бонильной группы выше, но это не исключает комплексообразование и по двойной связи.

Заключение

Комплексообразование приводит к поляризации р-электронов двойной связи, снижению кратности двойной связи, которая становится более электронодефицитной по сравнению с двойной связью в исходной молекуле мономера. В результате этого становится возможной сополимеризация полученного комплекса с мономерами жидких

продуктов пиролиза (инденом, циклопентадиеном, стиролом и др.), имеющими избыток электронной плотности на двойной связи. Наиболее предпочтительным является взаимодействие комплекса с молекулами индена и циклопентадиена, имеющими более высокие значения дипольного момента (0,792 и 0,794 соответственно).

Результаты исследования сополимеризации акриловых мономеров с непредельными соединениями жидких продуктов пиролиза [10] согласуются с результатами расчетов.

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука» по теме 3.2702.2011.

Список литературы

1. Бондалетов В.Г. Исследование комплексов акриловых эфиров с тетрахлоридом титана // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 318. – № 3. – С. 92–96.
2. Бондалетов О.В. Исследование комплексов акриловых мономеров с тетрахлоридом титана методом ЯМР ¹H-спектроскопии // Ползуновский вестник. – 2010. – № 3. – С. 144–147.
3. Вацулик П.В. Химия мономеров. Т. 1. – М.: Иностранная литература, 1960. – 738 с.
4. Гурьянова Е.Н. Закономерности образования комплексов донорно-акцепторного типа // Успехи химии. – 1968. – Т. XXXVII. – № 11. – С. 1981–2002.
5. Ерусалимский Б.Л. Ионная полимеризация полярных мономеров. – Л.: Наука, 1970. – 288 с.
6. Исмаилов Р.Г. Свободнорадикальная совместная олигомеризация некоторых алкенилароматических мономеров с изопреном // Докл. АН Азербайдж. ССР. – 1968. – Т. XXIV. – № 8. – С. 21–23.
7. Лачинов М.Б., Зубов В.П., Кабанов В.А. Элементарные константы роста и обрыва цепи при радикальной полимеризации метилметакрилата в присутствии бромистого алюминия // Высокомолек. соед. – 1970. – Т. 12Б. – С. 4–5.
8. Патент Японии № 5194629, 03.08.1993.
9. Севастьянова Т.Н., Суворов А.В. Термохимические характеристики образования некоторых аддуктов тетрахлорида титана как мера прочности донорно-акцепторной связи // Координационная химия. – 1997. – Т. 23. – № 11. – С. 812–821.
10. Сутягин В.М. Синтез и свойства нефтеполимерных смол, модифицированных акрилатами // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2009. – Т. 52. – № 5. – С. 98–101.
11. Харламова Е.Н., Гурьянова Е.Н., Словохотова Н.А. Комплексы четыреххлористого титана с производными акриловой кислоты и родственными соединениями // Журнал общей химии. – 1967. – Т. 37. – С. 303–307.
12. Cozzi P.G. Interaction Modes of Tetrachloride with the Carbonyl Functionality // Chem. Ber. – 1996. – Vol. 129. – P. 1361–1368.

References

1. Bondaletov V.G., Bondaletov O.V., Bondaletova L.I., Bochkarev V.V. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta*, 2011, v. 318, no. 3, pp. 92–96.
2. Bondaletov O.V., Bondaletov V.G., Sutyagin V.M., Bondaletova L.I., Bochkarev V.V. *Polzunovskii vestnik*, 2010, no. 3, pp. 144–147.
3. Vatsulik P.V. *Khimiya monomerov. V. 1*, Moscow: Inostrannaya literatura, 1960.
4. Guryanova E.N. *Uspekhi khimii*, 1968, v. XXXVII, no. 11, pp. 1981–2002.
5. Erusalimskii B.L. *Ionnaya polimerizatsiya polyarnikh monomerov*, Leningrad: Nauka, 1970.
6. Ismaylov R.G., Aliev S.M., Agaeva M.A., Galitskaya G.I. *Doklady Akademii Nauk Azerbaydzhanskoj SSR*, 1968, v. XXIV, no. 8, pp. 21–23.
7. Lachinov M.B., Zubov V.P., Kabanov V.A. *Visokomolekulyarnie soedineniya*, 1970, v. 12B, pp. 4–5.
8. Patent Yaponii no. 5194629, 03.08.1993.
9. Sevastyanova T.N., Suvorov A.V. *Koordinatsion nayak himiya*, 1997, v. 23, no. 11, pp. 812–821.
10. Sutyagin V.M., Bondaletov O.V., Fiterer E.P., Bondaletova L.I., Bondaletov V.G., Grigoreva O.N. *Izvestiya visshikh uchebnikh zavedenii. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*, 2009, v. 52, no. 5, pp. 98–101.
11. Kharlamova E.N., Guryanova E.N., Slovohotova N.A. *Zurnal obschej khimii*, 1967, v. 37, pp. 303–307.
12. Cozzi P.G. *Chem. Ber.*, 1996, v. 129, pp. 1361–1368.

Рецензенты:

Бакибаев А.А., д.х.н., профессор, заведующий кафедрой физической и аналитической химии, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск;

Пестряков А.Н., д.х.н., профессор, проректор по научной работе и инновациям, заведующий кафедрой технологии органических веществ и полимерных материалов, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 01.07.2013.