

Математическое моделирование реакционной способности химических веществ

А.В. Новичкова^а, Л.Ф. Ахмадуллина^а, И.М. Губайдуллин^{а,б}

^а Уфимский государственный нефтяной технический университет, 450062, ул. Космонавтов, 1, Уфа, Россия

^б Институт нефтехимии и катализа, 450075, пр. Октября, 141, Уфа, Россия

Аннотация

Моделирование реакционной способности участвующих в реакции веществ на сегодняшний день является одной из самых актуальных в химической кинетике. Конечный выход целевого продукта реакции зависит от реакционной способности исходных веществ. В данной работе рассматривается моделирование реакционной способности на примере реакции гидроалюминирования олефинов. Реакционная способность веществ рассматривается с точки зрения кинетического подхода. В качестве количественной характеристики реакционной способности выбираются константы скорости стадий.

Ключевые слова: моделирование; реакционная способность; скорость стадии; константа скорости; алкены

1. Введение

Для изучения реакционной способности какого-либо химического соединения, необходимо решить, с какой позиции её рассматривать. Чаще всего в литературе для анализа реакционной способности используется квантово-химический подход [1-3], но также встречаются термодинамический и кинетический подходы решения проблемы [4]. Кинетический подход подразумевает рассмотрение качественных (кинетические кривые) или количественных (скорость, константа скорости и энергия активации) характеристик реакционной способности. Моделирование реакционной способности веществ продемонстрируем на примере реакции гидроалюминирования олефинов.

2. Объект исследования

В качестве объекта исследования рассмотрим обобщенную реакцию гидроалюминирования алкенов триизобутилалюминием (ТИБА). Сложная реакция гидроалюминирования является важной составляющей металлокомплексного катализа. При исследовании сложных химических реакций необходимо выяснить не просто механизм взаимодействия реагентов, а проанализировать реакционную способность исходных веществ, определить, как внешние факторы влияют на реакцию. В качестве количественной характеристики реакционной способности удобно использовать константы скорости реакции. Для этого необходимо построить кинетическую модель реакции. Решению этой задачи посвящены работы [5,6]. На рис.1 представлена кинетическая модель обобщенной реакции гидроалюминирования октена-1 триизобутилалюминием. Эта реакция состоит из 14 стадий, две из которых являются обратимыми.

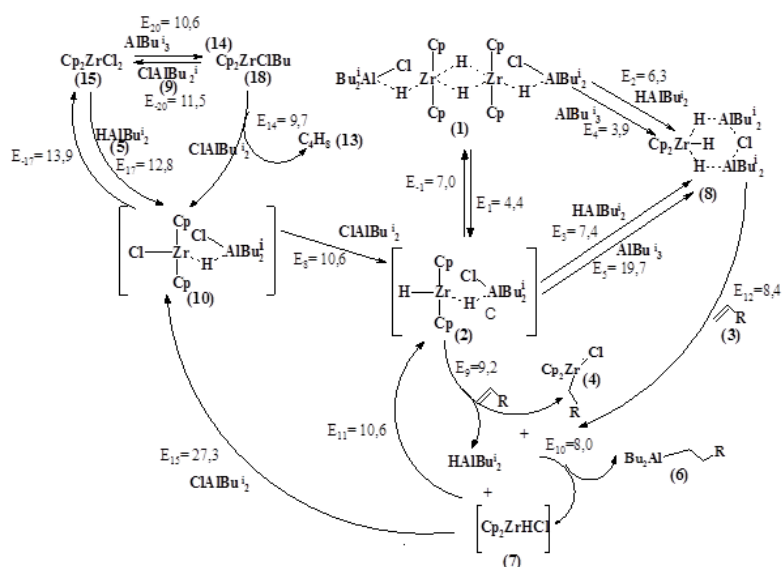


Рис. 1. Кинетическая модель обобщенной реакции каталитического гидроалюминирования октена-1 триизобутилалюминием.

3. Реакционная способность алкенов

В данной реакции в качестве исходных веществ выступают такие представители алкенов, как гептен-1, октен-1, нонен-1 и децен-1. Необходимо проанализировать их реакционную способность с целью получения наибольшего выхода конечного продукта реакции. Реакционную способность оценим такой количественной характеристикой, как константа скорости. В зависимости от стадии, в которой участвуют алкены, получены следующие константы скорости стадий (табл. 1,2).

Таблица 1. Константа скорости стадии взаимодействия мономерного комплекса $[Cr_2ZrH_2 \cdot ClAlBu_2]$ с олефинами в общей реакции гидроалюминирования олефинов триизобутилалюминием

Т°С	гептен-1	октен-1	нонен-1	децен-1
20	1.80E+02	2.09E+02	2.23E+02	2.36E+02
10	9.50E+01	1.00E+02	1.02E+02	1.21E+02
0	4.44E+01	6.54E+01	6.84E+01	7.94E+01

Таблица 2. Константа скорости стадии взаимодействия тригидридного комплекса $[Cr_2ZrH_2 \cdot HAlBu_2 \cdot ClAlBu_2]$ с олефинами в общей реакции гидроалюминирования олефинов триизобутилалюминием

Т°С	гептен-1	октен-1	нонен-1	децен-1
20	0.80E+00	1.00E+00	5.70E+00	3.03E+01
10	0.50E+00	0.60E+00	1.60E+00	3.60E+00
0	0.30E+00	0.40E+00	0.70E+00	1.00E+00

Из таблиц 1, 2 следует, что с ростом углеродной цепи олефинов реакционная способность алкенов возрастает. В качестве рабочей гипотезы можно предположить, что наблюдаемый эффект обусловлен стабилизацией мономерного каталитического центра в неполярном растворителе за счет повышения активности растворимого центра с ростом углеродного хвоста.

Реакционная способность вещества влияет на скорость его расходования в ходе реакции. Проведен вычислительный эксперимент по сравнению скорости расходования исходных веществ в течение всей реакции. Определено, что скорость расходования децена-1 в точке максимума в 3,9 раза больше, чем у гептена-1. Наблюдается увеличение скорости расходования олефинов с ростом углеродной цепи. Такая закономерность прослеживается при всех исследуемых температурах реакции.

4. Реакционная способность алюминийорганических соединений (АОС)

По аналогии с общей реакцией гидроалюминирования олефинов триизобутилалюминием, были проанализированы кинетические параметры общих реакций гидроалюминирования олефинов с диизобутилалюминийхлоридом (ДИБАХ) и диизобутилалюминийгидридом (ДИБАГ). В общих реакциях гидроалюминирования олефинов при взаимодействии АОС с Cr_2ZrCl_2 (табл. 3) наблюдается увеличение реакционной способности в ряду ДИБАХ<ДИБАГ<ТИБА. Данная закономерность объясняется тем, что это сложный процесс в котором не учитывалась самоассоциация АОС. Среди всех АОС ТИБА наименее склонен к самоассоциации, поэтому проявляет наибольшую активность в этой стадии.

Таблица 3. Константа скорости стадии взаимодействия катализатора Cr_2ZrCl_2 с АОС в общих реакциях гидроалюминирования олефинов

АОС	T= 20°	T= 10°	T= 0°
ДИБАГ	1.38E+02	6.77E+01	2.77E+01
ТИБА	1.58E+02	8.14E+01	4.14E+01
ДИБАХ	0.49E-02	0.69E-03	0.85E-04

При взаимодействии с димерным комплексом $[Cr_2ZrH_2 \cdot ClAlBu_2]_2$ (табл. 4) и с каталитически активным мономером $[Cr_2ZrH_2 \cdot ClAlBu_2]$ (табл. 5) реакционная способность АОС увеличивается в ряду ТИБА<ДИБАХ<ДИБАГ. Наблюдаемый ряд обусловлен легкостью образования мостиковых связей $Zr \cdots X \cdots Al$, где прочность связи с X изменяется в известном ряду $H < Cl < C$.

Таблица 4. Константа скорости стадии взаимодействия димерного комплекса $[Cr_2ZrH_2 \cdot ClAlBu_2]_2$ с АОС в общих реакциях гидроалюминирования олефинов

АОС	T= 20°	T= 10°	T= 0°
ДИБАГ	3.40E+00	2.29 E+00	1.54 E+00
ТИБА	0.18E+00	0.14 E+00	0.11 E+00
ДИБАХ	0.93E+00	0.43 E+00	0.19 E+00

Таблица 5. Константа скорости стадии взаимодействия мономерного комплекса $[Cp_2ZrH_2 \cdot ClAlBu_2]$ с АОС в общих реакциях гидроалюминирования олефинов

АОС	T= 20°	T= 10°	T= 0°
ДИБАГ	1.48E+02	9.33E+01	5.83E+01
ДИБАХ	1.17E+00	3.04E+01	5.00E+00
ТИБА	5.85E+01	0.72E+00	0.43E+00

5. Заключение

Таким образом, проанализировав реакционную способность, можно сделать вывод, что децен-1 является наиболее реакционно-способным веществом из всех рассмотренных алкенов, а также наблюдается увеличение реакционной способности с ростом углеродной цепи в исследуемой реакции. Алюминийорганические соединения проявляют разную активность в зависимости от стадии реакции. Математическое моделирование позволяет проводить вычислительный эксперимент по определению реакционной способности химических веществ, и в дальнейшем ставить натуральный эксперимент с наиболее реакционно-способными соединениями. Планируется продолжить изучение реакционной способности на примере других реакций.

Литература

- [1] Даутова, И.Ф. Реакционная способность таутомеров 5-гидрокси-6-метилурацила при отрыве атома водорода пероксильными радикалами / И.Ф. Даутова, С.Л.Хурсан // Башкирский химический журнал. – 2010. – Т. 17, №1. – с. 49-54.
- [2] Зверев, В.В. Стабильность и реакционная способность циклоаддуктов фуллерена C60: квантово-химический подход / В.В.Зверев, В.И.Коваленко, И.П.Романова, О.Г.Синяшин // Вестник Казанского университета. – 2010. – №1. – с.182-186.
- [3] Ненайденко, В.Г. Реакция каталитического олефинирования. Оценка реакционной способности полигалогеналканов / В.Г.Ненайденко, В.Н.Коротченко, А.В.Шагин, Д.А.Тюрин, Е.С.Баленкова // Журнал органической химии. – 2004. – Т.40, №12. – с.1801-1807.
- [4] Денисов, Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций / Е.Т.Денисов. – Москва: Высшая школа, 1988. – 391 с.
- [5] Новичкова, А.В. Информационные системы моделирования реакционной способности алкенов в реакции гидроалюминирования олефинов триизобутилалюминием / А.В.Новичкова, Ю.О.Бобренева, И.М.Губайдуллин, К.Ф.Коледина // Электротехнические и информационные комплексы и системы. – 2014. – Т.10, № 3. – С. 55-61.
- [6] Новичкова, А.В. Моделирование реакционной способности алкенов в реакции гидроалюминирования олефинов триизобутилалюминием / А.В.Новичкова, Ю.О.Бобренева, К.Ф.Коледина, И.М.Губайдуллин // Параллельные вычислительные технологии (ПАВТ'2014): Труды международной научной конференции (Ростов-на-Дону, 31 марта-4 апреля 2014 г.). – 2014. – С. 294-298.