

DOI: 10.33184/dokbsu-2020.4.1

## Проблемы и задачи при математическом моделировании реакционной способности веществ

А. В. Новичкова<sup>1</sup>, И. М. Губайдуллин<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Уфимский государственный нефтяной технический университет  
Россия, Республика Башкортостан, 450064 г. Уфа, улица Космонавтов, 1.

<sup>2</sup>Институт нефтехимии и катализа РАН  
Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, проспект Октября, 141.

\*Email: irekmars@mail.ru

В работе представлены основные проблемы при моделировании реакционной способности веществ на примере реакции гидроалюминирования олефинов алюминийорганическими соединениями, и поставлена задача определения реакционной способности в ходе реакции.

**Ключевые слова:** реакционная способность, гидроалюминирование, кинетические константы, скорость реакции.

В термодинамике такие величины, как энтальпия и энтропия имеют однозначные определения, а в химической кинетике понятие реакционная способность не может быть однозначно и строго определено. Чаще всего это понятие определяют как характеристику относительной химической активности различных веществ. Такое широкое определение всегда требует уточнений. Так как одно и то же вещество может вести себя по-разному с различными реагентами и участвовать одновременно в нескольких химических реакциях, то обязательными условиями корректности применения понятия реакционной способности являются:

Указание группы веществ, химическая активность которых будет сравниваться, и химической реакции, константа скорости которой будет использоваться как количественная мера реакционной способности. Такой ряд однотипных реакций назовем реакционной серией.

Соблюдение одинаковых условий протекания реакции (катализатора, температуры и др.) [1].

В качестве примера реакционной серии рассмотрим реакции гидроалюминирования олефинов алюминийорганическими соединениями (АОС) (рис. 1). Кинетические модели этих реакций подробно представлены в работах [2–4].

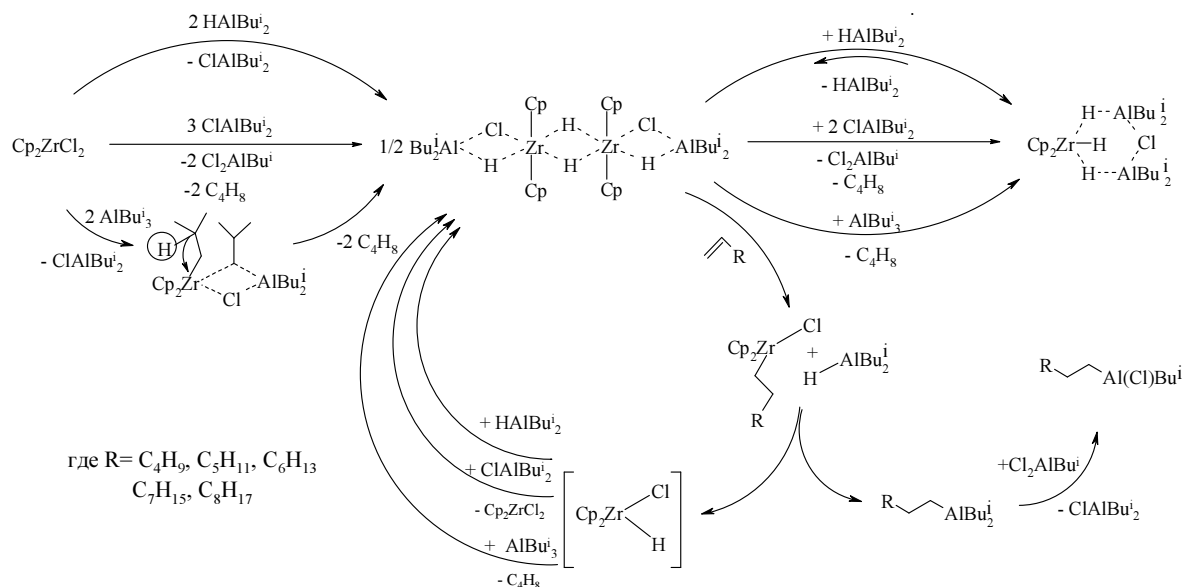


Рис. 1. Обобщенный механизм гидроалюминирования олефинов алюминийорганическими соединениями в присутствии Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>.

Данная группа реакций представляет собой 12 реакций, среди которых можно выделить две серии. Первая серия представляет собой взаимодействие с алюминийорганическими соединениями: диизобутилалюминийгидрид (ДИБАГ), диизобутилалюминийхлорид (ДИБАХ) и триизобутилалюминий (ТИБА).

Часто для выбранной реакционной серии удается составить некоторые качественные закономерности, связанные со строением вещества. Например, в общих реакциях гидроалюминирования олефинов при взаимодействии АОС с Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> 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. При взаимодействии с димерным комплексом [Cp<sub>2</sub>ZrH<sub>2</sub>·ClAlBu<sub>2</sub>]<sub>2</sub> и с каталитически активным мономером [Cp<sub>2</sub>ZrH<sub>2</sub>·ClAlBu<sub>2</sub>] реакционная способность АОС увеличивается в ряду ТИБА < ДИБАХ < ДИБАГ. Наблюдаемый ряд обусловлен легкостью образования мостиковых связей Zr·X·X·Al, где прочность связи с X изменяется в известном ряду H < Cl < C.

Вторая серия представляет собой ряд олефинов: гептен-1, октен-1, нонен-1, децен-1. В данном случае при анализе константы скорости наблюдается следующий ряд реакционной способности: гептен-1 < октен-1 < нонен-1 < децен-1, то есть 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.

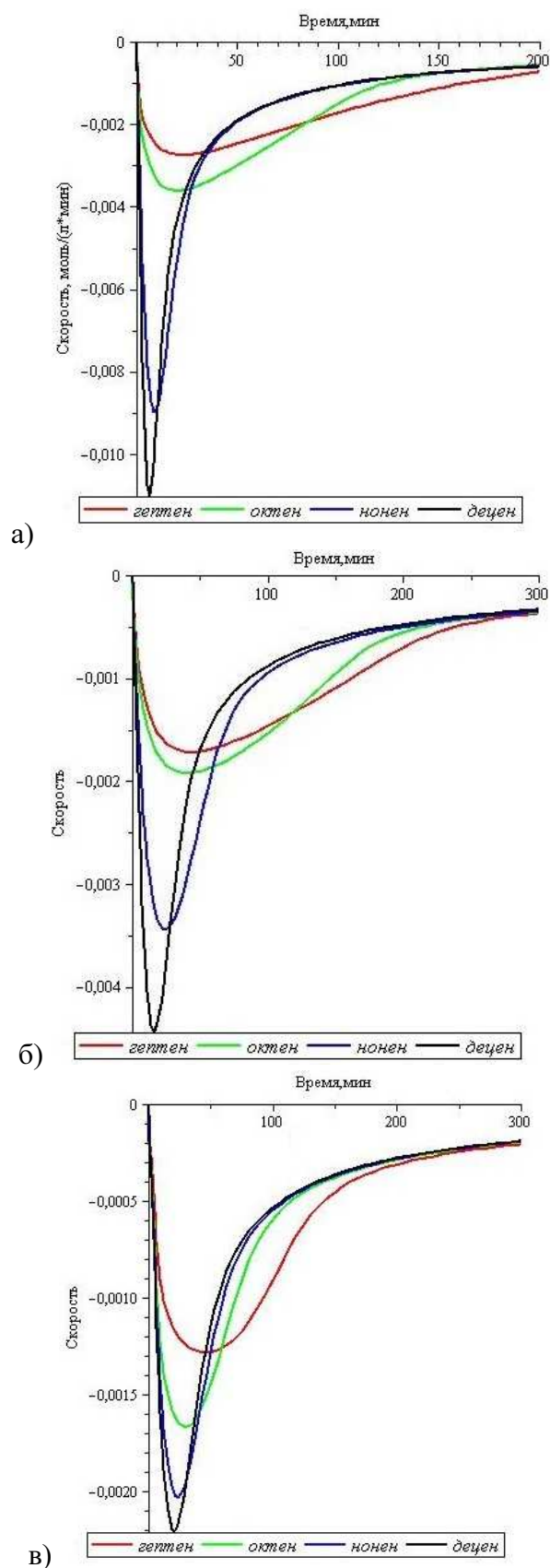


Рис. 2. Скорость расходования олефинов в реакции гидроалюминирования олефинов с ТИБА при температурах: а) T=20°C, б) T=10°C, в) T=0°C.

Такая закономерность прослеживается при всех исследуемых температурах реакции. Однако если рассматривать скорость расщепления алкенов дальше во времени, картина становится противоположной, т.е. у гептена-1 скорость расщепления становится наибольшей (рис. 2).

Таким образом, получаем, что в ходе реакции реакционная способность однозначно не определена, а меняется во времени.

Как известно из курса органической химии, факторы, определяющие реакционную способность, можно разделить на две группы: статистические и динамические. К статистическим относятся электронный и пространственный факторы. Динамические факторы имеют место в том случае, когда реакция представляет собой сложный многостадийный процесс, включающий стадии промежуточного образования нестабильных интермедиатов, обладающих высокой реакционной способностью [5]. Изучаемая реакция как раз к таким относится. Анализ скоростей стадий показал, что основной проблемой в описании реакционной способности, является ее изменение в ходе реакции. Таким образом, можно поставить задачу определения «динамической» реакционной способности, как некоторой функции, зависящей от времени протекания реакции.

## Литература

1. Батаев В. А., Венер М. В. Квантово-химическое описание реакционной способности молекулярных систем: учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2012. – 80 с.
2. Коледина К. Ф. Последовательно-параллельное определение кинетических параметров при моделировании детального механизма гидроалюминирования олефинов: дис. канд. физ.-мат. наук. Уфа, 2011. 24 с.
3. Новичкова А. В. Численный анализ реакционной способности олефинов и алюминийорганических соединений на основе кинетических моделей частных и общих реакций: дис. канд. физ.-мат. наук. Уфа, 2015. 110 с.
4. Новичкова А. В., Бобренева Ю. О., Губайдуллин И. М., Коледина К. Ф. Информационный комплекс построения кинетической модели реакции гидроалюминирования олефинов триизобутилалюминием // Электротехнические и информационные комплексы и системы. 2014. Т. 10. №4. с. 58–63.
5. Тюкавкина Н. А. Бауков Ю. И. Биорганическая химия: учебник для вузов: 4-е изд., стереотип. М.: Дрофа, 2005. 542 с.

Статья рекомендована к печати кафедрой технологии нефти и газа Уфимского государственного нефтяного технического университета (д-р.физ.-мат. наук, проф. И. М. Губайдуллин)

---

## Problems in mathematical modeling of reactivity of substances

A. V. Novichkova<sup>1</sup>, I. M. Gubaydullin<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>*Ufa State Petroleum Technological University*

*1 Kosmonavtov Street, 450064 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

<sup>2</sup>*Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences*

*141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

*\*Email: irekmars@mail.ru*

The paper presents the main problems in modeling the reactivity of substances by the example of the hydroalumination of olefins by organoaluminum compounds, and the task is to determine the reactivity during the reaction.

**Keywords:** reactivity, hydroalumination, kinetic constants, reaction rate.