

В. А. Бабкин, А. В. Игнатов, Н. А. Барановский, А. С. Петров,
О. В. Стоянов, Г. Е. Заиков, А. С. Белоусов

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛ П-МЕТИЛСТИРОЛА И П-ТРЕТ-БУТИЛСТИРОЛА МЕТОДОМ AM1

Ключевые слова: квантово-химический расчет, метод AM1, п-метилстирол, п-трет-бутилстирол, кислотная сила.

Впервые выполнен квантово-химический расчет молекул п-метилстирола и п-трет-бутилстирола методом AM1 с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этих соединений. Теоретически оценена их кислотная сила. Установлено, что молекулы п-метилстирола и п-трет-бутилстирола относятся к классу очень слабых кислот ($pK_a > 14$).

Keywords: quantum chemical calculation, method AM1, n-methylstyrene, n-tretbutylstyrene, acid strength.

For the first time it is executed quantum chemical calculation of the molecules of n-methylstyrene and n-tretbutylstyrene by AM1 method with optimization of geometry on all parameters. The optimized geometrical and electronic structures of these connections are received. Acid forces of n-methylstyrene and n-tretbutylstyrene are theoretically appreciated. It is established, than it to relate to a class of very weak H-acids.

Введение

В настоящее время полистирол находит широкое применение в различных областях науки и техники. Наиболее перспективным направлением является использование его в качестве материалов для полимерных оптических волокон (ПОВ).

Среди нетрадиционных материалов оптического назначения с заданным комплексом свойств особое место занимают полимерные оптические волокна и, в частности, полистиролы, которые благодаря некоторым своим особенностям находят широкое применение для изготовления сердцевины ПОВ [1].

Несмотря на тот факт, что полистирол впервые был получен еще в прошлом веке, до сих пор мономеры, из которых получают полистирол, не изучены методами квантовой химии, не исследованы механизмы элементарных стадий (инициирования, обрыва и роста цепи) реакций полимеризаций на электронном наноуровне и не выяснена природа активных центров.

В связи с этим, целью настоящей статьи является реализация первого шага в исследовании механизма полимеризации стирола и, в частности, п-метилстирола и п-трет-бутилстирола [2] их квантово-химический расчет, а также теоретическая оценка кислотной силы этих мономеров, так как известно, что именно она часто является доминантой при изучении механизмов элементарных актов катионных процессов [3]. И конкретно, цель настоящей статьи – квантово-химический расчёт молекул п-метилстирола и п-трет-бутилстирола методом AM1 с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом, встроенным в PC GAMESS[4], в приближении изолированной молекулы в газовой фазе и теоретическая оценка его кислотной силы. Для визуального представления моделей молекул использовалась известная программа MacMolPlt [5].

Результаты расчетов

Квантово-химические параметры (E_0 , $E_{эл}$, q_{max}^H , pK_a), оптимизированное геометрическое и электронное строение, п-метилстирола и п-трет-бутилстирола получены методом AM1 и показаны на рис.1-2 и в табл.1-3. Из таблиц видно, что все валентные углы и длины связей обеих молекул близки к ковалентным, а в бензольном кольце углеродные связи близки к полуторным. На рис. 1 и рис. 2 также показаны максимальные заряды на атомах водорода мономера, которые равны $q_{max}^{H+} = +0,13$, который локализуется на атоме водорода H_{11} в молекуле п-метилстирола и на H_7 в молекуле п-трет-бутилстирола. Применяя формулу $pK_a = 47.74 - 154.949 q_{max}^{H+}$ [6] ($q_{max}^{H+} = +0,13$ - максимальные заряды на атомах водорода, pK_a - универсальный показатель кислотности), находим значения кислотной силы равные $pK_a = 28$.

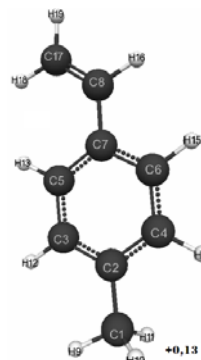


Рис. 1 - Геометрическое и электронное строение молекулы п-метилстирола ($E_0 = -124368$ кДж/моль, $E_{эл} = -591524$ кДж/моль)

Таким образом, нами впервые выполнен квантово-химический расчет молекул п-метилстирола и п-трет-бутилстирола методом AM1. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этих соединений. Теоретически оценены их кислотные силы $pK_a = 28$.

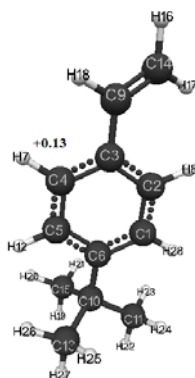


Рис. 2 - Геометрическое и электронное строение молекулы п-трет-бутилстирол (E0= -169425 кДж/моль, Eэл= -994324 кДж/моль)

Установлено, что п-метилстирол и п-трет-бутилстирол относятся к классу очень слабых Н-кислот ($pK_a > 14$). В конечном счете, анализ полученных значений кислотной силы pK_a изученных стиролов как мономеров катионной полимеризации позволит установить ее влияние на механизмы иницирование, роста и обрыва цепи в каталитических процессах получения полимеров, либо отсутствие этого влияния.

Таблица 1 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы п-метилстирола

Длины связей	R, Å	Валентные углы	Град
C(2)-C(1)	1.48	C(3)-C(2)-C(1)	120
C(3)-C(2)	1.39	C(4)-C(1)-C(2)	120
C(4)-C(6)	1.39	C(1)-C(2)-C(3)	120
C(2)-C(4)	1.40	C(2)-C(3)-C(4)	118
C(3)-C(5)	1.39	C(3)-C(2)-C(5)	120
C(6)-C(7)	1.40	C(4)-C(2)-C(6)	120
C(5)-C(7)	1.40	C(3)-C(5)-C(7)	120
C(8)-C(7)	1.45	C(5)-C(7)-C(8)	122
C(17)-C(8)	1.33	C(7)-C(8)-C(17)	125
H(9)-C(1)	1.11	C(1)-C(2)-H(9)	111
H(10)-C(1)	1.11	C(1)-C(2)-H(10)	110
H(11)-C(1)	1.11	C(1)-C(2)-H(11)	110
H(12)-C(3)	1.10	C(2)-C(3)-H(12)	119
H(13)-C(5)	1.10	C(5)-C(3)-H(13)	119
H(14)-C(4)	1.10	C(2)-C(4)-H(14)	119
H(15)-C(6)	1.10	C(4)-C(6)-H(15)	119
H(16)-C(8)	1.10	C(7)-C(8)-H(16)	114
H(18)-C(17)	1.09	C(8)-C(17)-H(18)	122
H(19)-C(17)	1.09	C(8)-C(17)-H(19)	121

Таблица 2 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы п-трет-бутилстирола

Длины связей	R, Å	Валентные углы	Град
C(2)-C(1)	1.39	C(1)-C(2)-C(3)	121
C(3)-C(2)	1.40	C(2)-C(3)-C(4)	118
C(4)-C(3)	1.40	C(9)-C(3)-C(4)	119
C(5)-C(4)	1.39	C(6)-C(5)-C(4)	121

C(5)-C(6)	1.40	C(3)-C(4)-C(5)	121
C(6)-C(1)	1.40	C(1)-C(6)-C(5)	118
H(7)-C(4)	1.10	C(10)-C(6)-C(5)	119
H(8)-C(2)	1.10	C(2)-C(1)-C(6)	121
C(9)-C(3)	1.45	C(3)-C(4)-H(7)	120
C(10)-C(6)	1.51	C(1)-C(2)-H(8)	119
C(11)-C(10)	1.52	C(2)-C(3)-C(9)	122
H(12)-C(5)	1.10	C(1)-C(6)-C(10)	123
C(13)-C(10)	1.53	C(6)-C(10)-C(11)	112
C(14)-C(9)	1.33	C(13)-C(10)-C(11)	108
C(15)-C(10)	1.53	C(15)-C(10)-C(11)	108
H(16)-C(14)	1.10	C(4)-C(5)-H(12)	119
H(17)-C(14)	1.10	C(6)-C(5)-H(12)	120
H(18)-C(9)	1.11	C(6)-C(10)-C(13)	110
H(19)-C(15)	1.12	C(15)-C(10)-C(13)	109
H(20)-C(15)	1.12	C(3)-C(9)-C(14)	125
H(21)-C(15)	1.12	C(6)-C(10)-C(15)	109
H(22)-C(11)	1.12	C(9)-C(14)-H(16)	122
H(23)-C(11)	1.12	C(9)-C(14)-H(17)	123
H(24)-C(11)	1.12	C(3)-C(9)-H(18)	115
H(25)-C(13)	1.12	C(10)-C(15)-H(19)	110
H(26)-C(13)	1.12	C(10)-C(15)-H(20)	111
H(27)-C(13)	1.12	C(10)-C(15)-H(21)	110
H(28)-C(1)	1.10	C(10)-C(11)-H(22)	110
		C(10)-C(11)-H(23)	111
		C(10)-C(11)-H(24)	111
		C(10)-C(13)-H(25)	110
		C(10)-C(13)-H(26)	111
		C(10)-C(13)-H(27)	110
		C(2)-C(1)-H(28)	118

Общая энергия (E0), электронная энергия (Eэл), максимальный заряд на атоме водорода ($q_{\max}^{H^+}$) и универсальный показатель кислотности (pK_a) молекул

Мономер	-E0 (кДж/моль)	-Eэл (кДж/моль)	$q_{\max}^{H^+}$	pK_a
п-метилстирол	-124368	-591524	+0,13	28
п-третбутилстирол	-169425	-994324	+0,13	28

Литература

- Н.Г.Лекишвили, Г.Е.Заиков, М.Б.Лачинов. Карбоцепные полимеры для волоконной оптики. В сборнике статей «Успехи области физико-химии полимеров». – М. Изд-во «Химия», 2004 г., с. 9-67 /
- Дж. Кеннеди. Катионная полимеризация олефинов / Дж. Кеннеди. – М., 1978.-431 с.
- Бабкин В.А., Федун Р.Г. Компьютерные нанотехнологии прикладной квантовой химии. г.Волгоград, ВолгоГАСУ, 2008г. 135с.
- M.W.Shmidt, K.K.Baldrosge, J.A. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Ensh, S.Koseki, N.Matsvnaga., K.A. Nguyen, S. J. SU, andanothers. J. Comput. Chem.14, 1347-1363, (1993).
- В.М. Bode and M.S. Gordon J. Mol. Graphics Mod., 16, 1998, 133-138.
- Бабкин В. А., Андреев Д. С., Фомичев В. Т., Заиков Г. Е., Мухамедзянова Э. Р. / О корреляционной зависимости универсального показателя кислотности с максимальным зарядом на атоме водорода Н-кислот. Метод АМ1. г. Казань. Вестник Казанского технологического университета. 2012г., №10, с. 15-19

© В. А. Бабкин - д-р хим. наук, проф. нач. научн. отдела Себряковского филиала Волгоградского госуд. архитектурно-строительного ун-та, Babkin_v.a@mail.ru; А. В. Игнатов – студ. того же вуза; Н. А. Барановский – студ. того же вуза; А. С. Петров – студ. того же вуза; О. В. Стоянов, д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии пластических масс КНИТУ, stojanov@mail.ru, Г. Е. Заиков - Институт биохимической физики, РАН, Москва, chembio@sky.chph.ras.ru, А. С. Белоусов – ООО «ЛЗОС» - Лыткаринский завод оптического стекла, Московская область, e-mail: referent@lzos.ru.