

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

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ МОЛЕКУЛ *n*-МЕТИЛСТИРОЛА И *n*-ТРЕТ-БУТИЛСТИРОЛА МЕТОДОМ АМ1

Ключевые слова: квантово-химический расчет, метод АМ1, *n*-метилстирол, *n*-трет-бутилстирол, кислотная сила.

*Впервые выполнен квантово-химический расчет молекул *n*-метилстирола и *n*-трет-бутилстирола методом АМ1 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 *n*-метилстирола и *n*-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

Кинетику полимеризации *n*-метилстирола инициированной I в метиленхлориде при 30⁰ С изучала Хигашимурой и его сотрудниками ещё в 1963 году [1-3]. Они определили константу роста цепи 5,7 л моль⁻¹ (для стирола эта величина равна 0,22). Также он изучал влияние растворителя на процесс гомо- и сополимеризации *n*-метилстирола. Аналогичные исследования проводились и другими авторами [3]. Полимеризацию *n*-трет-бутилстирола изучали Хьюблеин и Давчинский [3-4] в присутствии катализатора метиленхлориде в 1972 году при 0⁰ С SnCl₄ · H₂O в метиленхлориде. Они определили, что скорость полимеризации была примерно в 5 раз выше скорости полимеризации стирола, однако молекулярный вес ($M_n \approx 7600$, для стирола вдвое меньше). Другие систематические исследования по полимеризации этих мономеров до настоящего времени практически отсутствуют. До сих пор не выполнены квантово-химические расчёты этих мономеров и не изучены механизмы элементарных актов на электронном уровне и не исследована природа активных центров. В связи с этим, целью настоящей работы является квантово-химический расчет молекул *n*-метилстирола и *n*-трет-бутилстирола методом АМ1 с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом, встроенным в PC GAMESS [5], в приближении изолированной молекулы в газовой фазе и теоретическая оценка его кислотной силы, как первого шага в решении вышеперечисленного комплекса задач. Для визуального представления моделей молекул использовалась известная программа MacMolPlt [6].

Результаты расчетов

Оптимизированное геометрическое и электронное строение, общая энергия и электронная энергия молекул *n*-метилстирола и *n*-трет-бутилстирола получены методом АМ1 и показаны на рис.1-2 и в табл.1-2. Применяя известную формулу $pK_a = 47.74 - 154.949 q_{max}^{H^+}$ [$q_{max}^{H^+} = +0,13$ - макси-

мальные заряды на атомах водорода, pK_a - универсальный показатель кислотности см. табл.1-2), находим значения кислотной силы этих мономеров, которые одинаковы и равны $pK_a = 28$.

Таким образом, нами впервые выполнен квантово-химический расчет молекул *n*-метилстирола и *n*-трет-бутилстирола методом АМ1. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этих соединений. Теоретически оценены их кислотные силы $pK_a = 28$. Установлено, что *n*-метилстирол и *n*-трет-бутилстирол относятся к классу очень слабых Н-кислот ($pK_a > 14$). Кроме того, замечена следующая тенденция: увеличение степени разветвлённости метильного радикала стирола до трет-бутильного кислотную силу мономера не меняет.

Таблица 1 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы *n*-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(8)-C(7)-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 |

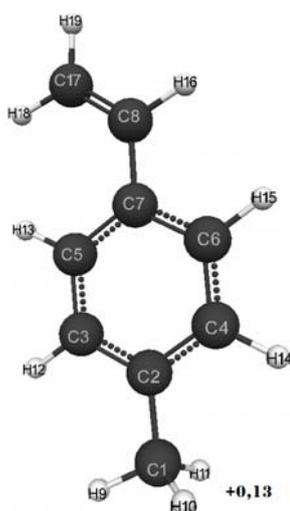


Рис. 1 - Геометрическое и электронное строение молекулы п-метилстирола ($E_0 = -124368$ кДж/моль, $E_{эл} = -591524$ кДж/моль)

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 |

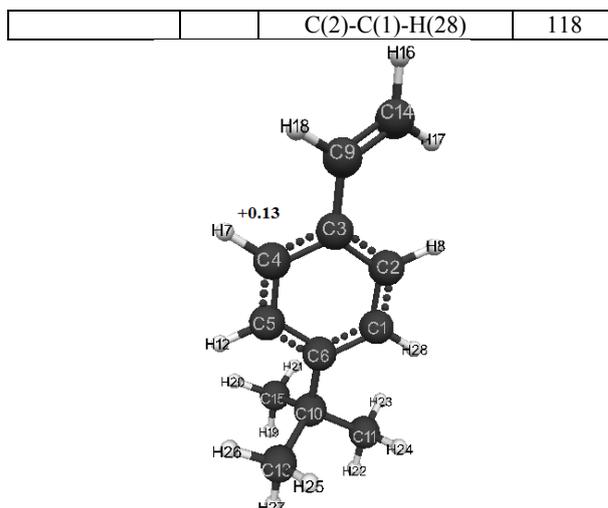


Рис. 2 - Геометрическое и электронное строение молекулы п-трет-бутилстирола ($E_0 = -169425$ кДж/моль, $E_{эл} = -994324$ кДж/моль)

Таблица 3 - Общая энергия (E_0), электронная энергия ($E_{эл}$), максимальный заряд на атоме водорода ($q_{max}^{H^+}$) и универсальный показатель кислотности (pKa) молекул

| Мономер | - E_0 (кДж/ моль) | - $E_{эл}$ (кДж/ моль) | $q_{max}^{H^+}$ | pKa |
|-------------------|---------------------------|------------------------------|-----------------|-----|
| п-метилстирол | -124368 | -591524 | +0,13 | 28 |
| п-третбутилстирол | -169425 | -994324 | +0,13 | 28 |

Литература

1. Kanoh N., Gotoh A., Higashimura T., Okamura S., Makromol. Chem., 63, 106 (1963).
2. Kanoh N., Gotoh A., Higashimura T., Okamura S., ibid., 63, 115 (1963).
3. Дж. Кеннеди. Катионная полимеризация олефинов / Дж. Кеннеди. – М., 1978.-431 с.
4. Heublein G., Dawczynski H., J. Prakt. Chem., 314, 557 (1972).
5. M.W.Shmidt, K.K.Baldrosge, J.A. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Enseh, S.Koseki, N.Matsvnaga., K.A. Nguyen, S. J. SU, andanothers. J. Comput. Chem.14, 1347-1363, (1993).
6. В.М. Bode and M.S. Gordon J. Mol. Graphics Mod., 16, 1998, 133-138.
7. 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 государственного архитектурно-строительного университета, Babkin_v.a@mail.ru; А. В. Игнатов – студ. того же вуза, bartsimpson35@yandex.ru, Н. А. Барановский – студ. того же вуза; А. С. Петров – студ. того же вуза; А. С. Белоусов – ООО «ЛЗСО» - Лыткаринский завод оптического стекла, Московская область, referent@lzos.ru; Г. Е. Заиков – д.х.н., проф. каф. ТПИМ КНИТУ, chembio@sky.chph.ras.ru.