

В. А. Бабкин, Д. С. Андреев, С. С. Потапов,
А. В. Игнатов, О. В. Стоянов, Г. Е. Заиков

ВЛИЯНИЕ МЕСТОПОЛОЖЕНИЯ ГИДРОКСИЛЬНОЙ ГРУППЫ В БЕНЗОЛЬНОМ КОЛЬЦЕ НА КИСЛОТНУЮ СИЛУ НЕКОТОРЫХ МОЛЕКУЛ ПРОИЗВОДНЫХ ОКСИСТИРОЛОВ

Ключевые слова: квантово-химический расчет, метод AB INITIO, о-оксистиrol, м-оксистиrol, п-оксистиrol, кислотная сила.

Впервые выполнен квантово-химический расчет некоторых молекул оксистиrolов, и в частности, о-оксистиrolа, м-оксистиrolа и п-оксистиrolа методом AB INITIO в базисе 6-311G** с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этих соединений. Теоретически оценена их кислотная сила ($pK_a = 14$). Установлено, что молекулы о-оксистиrolа, м-оксистиrolа и п-оксистиrolа относятся к классу слабых или очень слабых Н-кислот ($pK_a \geq 14$). Показано, что кислотная сила изучаемых оксистиrolов не зависит от местоположения гидроксильной группы в бензольном кольце стиrolа.

Keywords: quantum chemical calculation, method AB INITIO, o-oxistyrene, m-oxistyrene, n-oxistyrene, acid strength.

For the first time it is executed quantum chemical calculation of the molecules of some dimethylpentadienes, in particular o-oxistyrene, m-oxistyrene and n-oxistyrene method AB INITIO in basis 6-311G** with optimization of geometry on all parameters. The optimized geometrical and electronic structure of these connections is received. Acid forces of o-oxistyrene, m-oxistyrene and n-oxistyrene are theoretically appreciated. It is established, that it to relate to a class of very weak H-acids ($pK_a = 14$ where pK_a -universal index of acidity). It is shown that the acid strength of studied oksistirolov not depend on the location of the hydroxyl groups on the benzene ring of styrene.

Введение

Первыми изучили катионную полимеризацию оксистиrolов авторы работ [1-2]. Като и Камогава изучали полимеризацию о-оксистиrolа с $BF_3 \cdot OEt_2$ в этиленхлориде и метиленхлориде при температуре от $-15^\circ C$ до $-30^\circ C$. В результате был получен низкомолекулярный продукт при больших степенях превращения (характеристическая вязкость 0,06, молекулярная масса $M_n = 3900$). При анализе структуры методами УФ- и ИК-спектроскопии было установлено, что одновременно протекают 2 реакции – полимеризация и полиалкилирование. Очевидно, не только винильные группы, но и фенольное кольцо участвует в этой реакции, что приводит к образованию высокоразветвлённых продуктов [1-3]. О полимеризации м-оксистиrolа в присутствии $BF_3 \cdot OEt_2$ в метиленхлориде в интервале температур от $3^\circ C$ до $-40^\circ C$ также сообщалось в работе [1]. Изучение структуры методом ИК- и УФ-спектроскопии показало, что макромолекулы сильно разветвлены, и что, очевидно, обусловлено (как и в случае о-оксистиrolа) одновременно происходящим полиприсоединением по винильной группе и полиалкилированием с участием фенольного кольца [1-3]. Като изучил и полимеризацию п-оксистиrolа в присутствии катализатора $BF_3 \cdot OEt_2$ в интервале температур от $12^\circ C$ до $-22^\circ C$. Реакция протекает очень быстро и до высоких степеней превращения (92-96%). Получаются амфотерные полимеры высокой M_n с характеристической вязкостью 0,3-0,5. При этом образуются продукты с более высокой вязкостью, чем при радикальной полимеризации. Структуру полимеров изучали методом ИК- и УФ-спектроскопии. Показано, что полимерный продукт образуется посредством обычного присоединения мономерных звеньев по винильной группе [1, 3].

Другая информация по механизмам элемен-

тарных актов вышеперечисленных оксистиrolов практически отсутствует, и в особенности это касается механизмов на электронном уровне.

В связи с этим, целью настоящей работы является квантово-химический расчет молекул о-оксистиrolа, м-оксистиrolа и п-оксистиrolа [2] методом AB INITIO в базисе 6-311G** с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом, встроенным в PC GAMESS [3], в приближении изолированной молекулы в газовой фазе и теоретическая оценка их кислотной силы, как первого шага в изучении механизмов элементарных актов полимеризации этих мономеров и выяснение влияния местоположения гидроксильной группы в бензольном кольце на кислотную силу оксистиrolов. Для визуального представления модели молекул использовалась программа MacMolPlt [4].

Результаты расчетов

Оптимизированное геометрическое и электронное строение, общая энергия, электронная энергия молекул и заряды на атомах о-оксистиrolа, м-оксистиrolа и п-оксистиrolа, полученные методом AB INITIO в базисе 6-311G**, показаны на рис.1-3 и в табл.1. Оптимизированные аналогичные длины связей изучаемых молекул оксистиrolа, в принципе, одинаковы во всех трёх моделях. Двойные связи винильной группы C(10)-C(8) (рис. 1) и C(9)-C(8) (рис. 2-3) равны 1,32Å. Одинарные связи C(3)-C(8) (рис. 1-3) равны 1,48Å. Углеродные связи в цикле во всех трёх молекулах находятся в диапазоне 1,38Å – 1,40Å. Длины связей C(4)-O(16) (рис. 1), C(5)-O(16) (рис.2) и C(6)-O(16) (рис.3) равны 1,35Å. Связи C-H во всех изучаемых моделях равны 1,38Å, а O-H – 0,94Å. Валентные углы в циклах находятся в диапазоне от 117° до 122° . Оптимизированные углы C(2)-C(3)-C(8) во всех трёх моделях равны 123° . Углы C(8)-C(10)-H(11) (рис. 1), C(8)-C(9)-H(10) (рис.2) и

C(8)-C(10)-H(11) (рис.3) равны 121° , а C(8)-C(10)-H(12) (рис.1), C(8)-C(9)-H(11) (рис.2) и C(8)-C(10)-H(12) (рис.3) равны 123° . Углы C(3)-C(8)-H(12) во всех моделях одинаковы и равны 115° . Углы C(1)-C(6)-H(14), C(2)-C(1)-H(15), C(3)-C(4)-O(16), C(4)-O(16)-H(17) (рис.1) равны, соответственно, 120, 120, 118 и 111 градусов. Углы C(5)-C(6)-H(13), C(2)-C(1)-H(14), C(3)-C(4)-H(15), C(4)-C(5)-O(16) и C(5)-O(16)-H(17) (рис.2) равны, соответственно, 120, 120, 121, 117, 111 градусов. И углы C(2)-C(1)-C(14), C(3)-C(4)-H(15), C(5)-C(6)-H(16) и C(6)-O(16)-H(17) (рис.3) равны 120, 119, 120 и 111 соответственно.

Значение максимальных зарядов на атоме водорода также показано на рис. 1-3. Применяя известную формулу $pK_a = 49.04 - 134.61 q_{\max}^{H^+}$ [5], используемую, например, в работах [6-19], ($q_{\max}^{H^+} = +0.26$ - максимальный заряд на атоме водорода, pK_a - универсальный показатель кислотности см. табл.1) находим значения кислотной силы равные $pK_a = 14$.

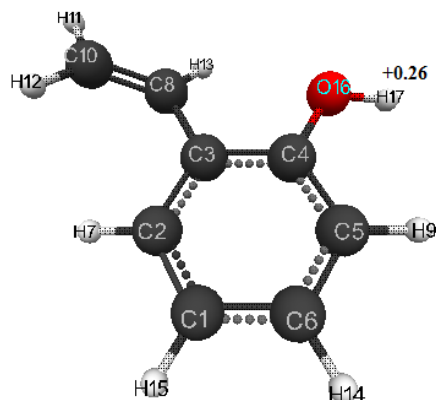


Рис. 1 - Геометрическое и электронное строение молекулы о-оксистирила.
($E_0 = -1002565$ кДж/моль, $E_{эл} = -2069879$ кДж/моль)

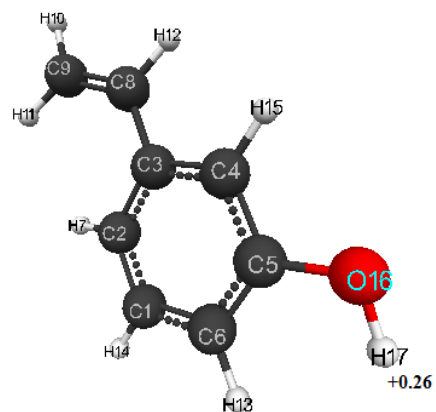


Рис. 2 - Геометрическое и электронное строение молекулы м-оксистирила.
($E_0 = -1002568$ кДж/моль, $E_{эл} = -2053363$ кДж/моль)

Таким образом, нами впервые выполнен квантово-химический расчет молекул о-оксистирила, м-оксистирила и п-оксистирила методом AB INITIO в базе 6-311G**. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этих соединений. Теоретически оценена их кислотная сила, $pK_a = 14$. Из чего следует, что кислот-

ная сила изучаемых оксистирилов не зависит от местоположения гидроксильной группы в бензольном кольце стирола. Установлено, что о-оксистирила, м-оксистирила и п-оксистирила относятся к классу очень слабых Н-кислот ($pK_a > 14$).

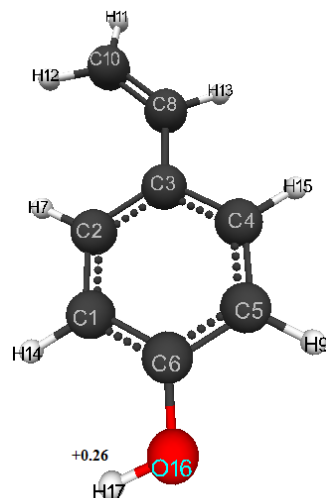


Рис. 3 - Геометрическое и электронное строение молекулы п-оксистирила.
($E_0 = -1002568$ кДж/моль, $E_{эл} = -2049659$ кДж/моль)

Таблица 1 - Заряды на атомах молекул оксистирилов

о-оксистирил (см. рис)		м-оксистирил		п-оксистирил	
C(1)	-0.11	C(1)	-0.07	C(1)	-0.15
C(2)	-0.06	C(2)	-0.10	C(2)	-0.05
C(3)	-0.12	C(3)	-0.03	C(3)	-0.09
C(4)	+0.28	C(4)	-0.10	C(4)	-0.05
C(5)	-0.14	C(5)	+0.25	C(5)	-0.12
C(6)	-0.08	C(6)	-0.16	C(6)	+0.25
H(7)	+0.10	H(7)	+0.09	H(7)	+0.10
C(8)	-0.09	C(8)	-0.12	C(8)	-0.10
H(9)	+0.09	C(9)	-0.17	H(9)	+0.11
C(10)	-0.19	H(10)	+0.11	C(10)	-0.19
H(11)	+0.11	H(11)	+0.10	H(11)	+0.11
H(12)	+0.10	H(12)	+0.10	H(12)	+0.10
H(13)	+0.12	H(13)	+0.09	H(13)	+0.09
H(14)	+0.10	H(14)	+0.10	H(14)	+0.09
H(15)	+0.09	H(15)	+0.10	H(15)	+0.09
O(16)	-0.46	O(16)	-0.45	O(16)	-0.45
H(17)	+0.26	H(17)	+0.26	H(17)	+0.26

Таблица 2. Общая энергия (E_0), электронная энергия ($E_{эл}$), максимальный заряд на атоме водорода ($q_{\max}^{H^+}$) и универсальный показатель кислотности (pK_a) молекул оксистирилов

Мономер	$-E_0$ (кДж/моль)	$-E_{эл}$ (кДж/моль)	$q_{\max}^{H^+}$	pK_a
о-оксистирил	-1002565	-2069879	+0,26	14
м-оксистирил	-1002568	-2053363	+0,26	14
п-оксистирил	-1002568	-2049659	+0,26	14

Литература

1. Kato M., J. Polymer Sci., A-1, 7, 2405 (1969).
2. Kato M., Kamogawa H., J. Polymer Sci., A-1, 4, 1773 (1966).
3. Кеннеди, Дж. Катионная полимеризация олефинов / Дж. Кеннеди. – М., 1978. – 431 с
4. 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).

5. Bode, B. M. and Gordon, M. S. J. Mol. Graphics Mod., 16, 1998, 133-138.
6. Babkin V.A., Fedunov R.G., Minsker K.S. and others. Oxidation communication, 2002, №1, 25, 21-47.
7. Бабкин В.А., Дмитриев В.Ю., Заиков Г.Е. Квантово-химический расчет молекулы α -глюкозы методом АВ INITIO. В сб.: Квантово-химический расчёт уникальных молекулярных систем Бабкин В.А. Под редакцией Бабкина В.А.. Волгоград, 2010. С. 16-18.
8. Бабкин В.А., Дмитриев В.Ю., Заиков Г.Е. Квантово-химический расчет молекулы мономера катионной полимеризации бутен-2. В сб.: Квантово-химический расчет уникальных молекулярных систем Бабкин В.А. Под редакцией Бабкина В.А.. Волгоград, 2010. С. 69-71.
9. Бабкин В.А., Андреев Д.С. Квантово-химический расчет молекулы 1-инденилиндена методом АВ INITIO. В сб.: Квантово-химический расчёт уникальных молекулярных систем Бабкин В.А. Под редакцией Бабкина В.А.. Волгоград, 2010. С. 191-193.
10. Бабкин В.А., Андреев Д.С., Заиков Г.Е., Яруллин А.Ф. Квантово-химический расчёт некоторых молекул жидких кристаллов методом MNDO и АВ INITIO. Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15. № 8. С. 103-114.
11. Бабкин В.А., Андреев Д.С., Минский К.С., Заиков Г.Е. Квантово-химический расчет молекулы ионола-антиоксиданта полимеров методом АВ INITIO. В сборнике: Социально-экономические и технологические проблемы развития строительного комплекса региона Наука. Практика. Образование. Волгоград, 2011. С. 237-241.
12. Бабкин В.А., Андреев Д.С., Дмитриев В.Ю., Темникова Н.Е., Заиков Г.Е. Квантово-химический расчет молекулы бицикло[6,1,0]нона методом АВ INITIO. Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15. № 13. С. 115-116.
13. Бабкин В.А., Дмитриев В.Ю., Заиков Г.Е. Квантово-химический расчет молекулы перекиси водорода методом АВ INITIO. В сборнике: Квантово-химический расчет уникальных молекулярных систем Бабкин В.А. Под редакцией Бабкина В.А.. Волгоград, 2010. С. 62-64.
14. Бабкин В.А., Дмитриев В.Ю., Заиков Г.Е. Квантово-химический расчет молекулы мономера катионной полимеризации гексен-1. В сборнике: Квантово-химический расчет уникальных молекулярных систем Бабкин В.А. Под редакцией Бабкина В.А.. Волгоград, 2010. С. 71-73.
15. Бабкин В.А., Дмитриев В.Ю., Заиков Г.Е. Квантово-химический расчет молекулы мономера катионной полимеризации гептен-1. В сб.: Квантово-химический расчет уникальных молекулярных систем Бабкин В.А. Под редакцией Бабкина В.А.. Волгоград, 2010. С. 73-75.
16. Бабкин В.А., Дмитриев В.Ю., Заиков Г.Е. Квантово-химический расчет молекулы мономера катионной полимеризации декен-1. В сб.: Квантово-химический расчет уникальных молекулярных систем Бабкин В.А. Под редакцией Бабкина В.А.. Волгоград, 2010. С. 75-78.
17. Бабкин В.А., Дмитриев В.Ю., Заиков Г.Е. Квантово-химический расчет молекулы мономера катионной полимеризации нонен-1. В сб.: Квантово-химический расчет уникальных молекулярных систем Бабкин В.А. Под редакцией Бабкина В.А.. Волгоград, 2010. С. 78-81.
18. Бабкин В.А., Дмитриев В.Ю., Заиков Г.Е. Квантово-химический расчет молекулы мономера катионной полимеризации октен-1. В сб.: Квантово-химический расчет уникальных молекулярных систем Бабкин В.А. Под редакцией Бабкина В.А.. Волгоград, 2010. С. 81-83.
19. Бабкин В.А., Андреев Д.С. Теоретическая оценка кислотной силы некоторых молекул жидких кристаллов. В сб.: Социально-экономические и технологические проблемы развития строительного комплекса региона Наука. Практика. Образование. Волгоград, 2011. С. 241-243.
20. V.A. Babkin, D. S. Andreev, E. S. Titova, V.U. Dmitriev, V.T. Fomichev, G. E. Zaikov. Theoretical Estimation of Acidic Force of Linear Olefins of Cationic Polymerization. Nova Publisher. New York 2011., 65p.
21. Бабкин В.А., Дмитриев В.Ю., Савин Г.А., Заиков Г.Е., Рахимов А.И.. Квантово-химические аспекты механизма ацилирования бициклофосфитов хлорангидридами карбоновых кислот. г.Волгоград, Изд-во ВолГУ, 2011г., 91с.
22. В.А. Бабкин, Д.С. Андреев, В.Т. Фомичев, В.Ю. Дмитриев. Квантово-химический расчет линейных и разветвленных мономеров катионной полимеризации. г.Волгоград, изд-во ВолГУ, 2011г., 65с.
23. Бабкин В.А., Андреев Д.С., Титова Е.С., Сангалов Ю.А., Денисов А.А. Квантово-химический расчет алициклических олефинов и их производных. г. Волгоград, изд-во ВолГУ, 2012г., 100с.
24. Babkin V.A., Zaikov G.E. Nobel laureats and nanotechnology of the applied quantum chemistry. USA. New-York. Nova Science Publisher. 2010. pp.351
25. Бабкин В. А., Андреев Д. С., Савченко О. В., Русанова С. Н., Заиков Г. Е. Квантово-химический расчет молекулы бицикло[3, 1, 0]гексана методом АВ INITIO INITIO //Вестник Казан. технол. ун-та. 2012. №13, с. 109-110
26. Бабкин В. А., Андреев Д. С., Савченко О. В., Русанова С. Н., Заиков Г. Е. Квантово-химический расчет молекулы бицикло[4, 1, 0]гептана методом АВ INITIO INITIO //Вестник Казан. технол. ун-та. 2012. №13, с. 111-112
27. Бабкин В. А., Андреев Д. С., Карпушова С. Е., Русанова С. Н., Заиков Г. Е. Квантово-химический расчет молекулы бицикло[5, 1, 0]октана методом АВ INITIO INITIO //Вестник Казан. технол. ун-та. 2012. №13, с. 113-114.
28. Бабкин В. А., Андреев Д. С., Дмитриев В. Ю., Темникова Н. Е., Заиков Г. Е. Квантово-химический расчет молекулы бицикло[6, 1, 0]нона методом АВ INITIO INITIO //Вестник Казан. технол. ун-та. 2012. №13, с. 115-116.
29. Бабкин В. А., Андреев Д. С., Титова Е. С., Каменева И. Ю., Рахимов А. И., Заиков Г. Е., Кузнецова Л. Е. Квантово-химический расчет молекулы 2-метилтио-4-дифторметокси-пиримидина методом АВ INITIO INITIO //Вестник Казан. технол. ун-та. 2012. Т15, №14, с. 11-14.
30. Бабкин В. А., Андреев Д. С., Титова Е. С., Каменева И. Ю., Рахимов А. И., Заиков Г. Е., Кузнецова Л. Е. Квантово-химический расчёт некоторых фторсодержащих пиримидинов методом АВ INITIO //Вестник Казан. технол. ун-та. 2012. Т15, №14, с. 14-16.
31. Бабкин В.А., Андреев Д.С., Шестёркин В.Д., Стоянов О.В., Заиков Г.Е. Квантово-химический расчет молекулы п-метоксиаллилбензола и 3-фенилбутена-1 методом АВ INITIO INITIO //Вестник Казан. технол. ун-та. 2013. Т16, №3, с.9-11.
32. В.А.Бабкин, Д.С. Андреев, Е.С. Титова, С.С. Потапов, Ю.А.Сангалов. Квантово-химический расчет изоолефинов и диенов. г.Волгоград, Изд-во ВолГУ, 2011г., 71с.

© **В. А. Бабкин** - д-р хим. наук, проф. нач. научн. отдела Себряковского филиала Волгоградского госуд. архитектурно-строительного ун-та, Babkin_v.a@mail.ru; **Д. С. Андреев** – асп. Волгоградского госуд. архитектурно-строительного ун-та, powerwords@mail.ru; **С. С. Потапов** – студ. Себряковского филиала Волгоградского госуд. архитектурно-строительного ун-та; **А. В. Игнатов** – студ. того же вуза, bartsimpson35@yandex.ru; **О. В. Стоянов** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии пластических масс КНИТУ; **Г. Е. Заиков** – д.х.н., проф. каф. ТПМ КНИТУ, chembio@sky.chph.ras.ru.