

Введение Кинетику полимеризации п-метилстирола инициированной I в метиленхлориде при 300 С изучалась 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 гомои сополимеризации п-метилстирола. Аналогичные исследования проводились и другими авторами [3]. Полимеризацию п-трет-бутилстирола изучали Хьюблейн 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 п-метилстирола и п-трет-бутилстирола методом AM1 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 п-метилстирола и п-трет-бутилстирола получены методом AM1 и показаны на рис.1-2 и в табл.1-2. Применяя известную формулу $pK_a = 47.74 - 154.949 [7]$ ($= +0,13$ максимальные 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 п-метилстирола и п-трет-бутилстирола методом AM1. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этих соединений. Теоретически оценены их кислотные силы $pK_a = 28$. Установлено, что п-метилстирол и п-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 п-метилстирола

Длины связей R, А	Валентные углы Град	Заряды
C(2)-C(1) C(3)-C(2) C(4)-C(6) C(2)-C(4) C(3)-C(5) C(6)-C(7) C(5)-C(7) C(8)-C(7) C(17)-C(8) H(9)-C(1) H(10)-C(1) H(11)-C(1) H(12)-C(3) H(13)-C(5) H(14)-C(4) H(15)-C(6) H(16)-C(8) H(18)-C(17) H(19)-C(17)	1.48 1.39 1.39 1.40 1.39 1.40 1.40 1.45 1.33 1.11 1.11 1.11 1.10 1.10 1.10 1.10 1.10 1.09 1.09	C(3)-C(2)-C(1) C(4)-C(1)-C(2) C(1)-C(2)-C(3)

C(2)-C(3)-C(4) C(3)-C(2)-C(5) C(4)-C(2)-C(6) C(3)-C(5)-C(7) C(5)-C(7)-C(8) C(7)-C(8)-C(17) C(1)-C(2)-H(9) C(1)-C(2)-H(10) C(1)-C(2)-H(11) C(2)-C(3)-H(12) C(5)-C(3)-H(13) C(2)-C(4)-H(14) C(4)-C(6)-H(15) C(8)-C(7)-H(16) C(8)-C(17)-H(18) C(8)-C(17)-H(19) 120 120 120 118 120 120 120 122 125 111 110 110 119 119 119 119 114 122 121 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)	C(3)-C(2)	C(4)-C(3)	C(5)-C(4)	C(5)-C(6)	C(6)-C(1)	H(7)-C(4)	H(8)-C(2)	C(9)-C(3)	C(10)-C(6)	C(11)-C(10)	H(12)-C(5)	C(13)-C(10)	C(14)-C(9)	C(15)-C(10)	H(16)-C(14)	H(17)-C(14)	H(18)-C(9)	H(19)-C(15)	H(20)-C(15)	H(21)-C(15)	H(22)-C(11)	H(23)-C(11)	H(24)-C(11)	H(25)-C(13)	H(26)-C(13)	H(27)-C(13)	H(28)-C(1)																																																																			
1.39	1.40	1.40	1.39	1.40	1.40	1.10	1.10	1.45	1.51	1.52	1.10	1.53	1.33	1.53	1.10	1.10	1.11	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.10	C(1)-C(2)-C(3)	C(2)-C(3)-C(4)	C(9)-C(3)-C(4)	C(6)-C(5)-C(4)	C(3)-C(4)-C(5)	C(1)-C(6)-C(5)	C(10)-C(6)-C(5)	C(2)-C(1)-C(6)	C(3)-C(4)-H(7)	C(1)-C(2)-H(8)	C(2)-C(3)-C(9)	C(1)-C(6)-C(10)	C(6)-C(10)-C(11)	C(13)-C(10)-C(11)	C(15)-C(10)-C(11)	C(4)-C(5)-H(12)	C(6)-C(5)-H(12)	C(6)-C(10)-C(13)	C(15)-C(10)-C(13)	C(3)-C(9)-C(14)	C(6)-C(10)-C(15)	C(9)-C(14)-H(16)	C(9)-C(14)-H(17)	C(3)-C(9)-H(18)	C(10)-C(15)-H(19)	C(10)-C(15)-H(20)	C(10)-C(15)-H(21)	C(10)-C(11)-H(22)	C(10)-C(11)-H(23)	C(10)-C(11)-H(24)	C(10)-C(13)-H(25)	C(10)-C(13)-H(26)	C(10)-C(13)-H(27)	C(2)-C(1)-H(28)	121	118	119	121	121	118	119	121	120	119	122	123	112	108	108	119	120	110	109	125	109	122	123	115	110	111	110	110	111	111	110	111	110	118

Рис. 2 Геометрическое и электронное строение молекулы п-трет-бутилстирол ($E_0 = -169425$ 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 (pK_a) молекул Мономер - E_0 (кДж/ моль) - $E_{эл}$ (кДж/ моль) $q_{\max H^+}$ pK_a п-метилстирол -124368 -591524 +0,13 28 п-третбутилстирол -169425 -994324 +0,13 28