

Введение Первыми изучили катионную полимеризацию оксистирилов авторы работ [1-2]. Като и Камогава изучали полимеризацию о-оксистирила с $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ в этиленхлориде и метиленхлориде при температуре от -150°C до -300°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-оксистирила в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ в метиленхлориде в интервале температур от 30°C до -400°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-оксистирила) одновременно происходящим полиприсоединением по винильной группе и полиалкилированием с участием фенольного кольца [1-3]. Като изучил и полимеризацию п-оксистирила в присутствии катализатора $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ в интервале температур от 120°C до -220°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 элементарных актов вышеперечисленных оксистирилов практически отсутствует, и в особенности это касается механизмов на электронном уровне. В связи с этим, целью настоящей работы является квантово-химический расчет молекул о-оксистирила, м-оксистирила и п-оксистирила [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 оксистирилов. 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-оксистирила, м-оксистирила и п-оксистирила, полученные методом AB INITIO в базисе 6-311G**, показаны на рис.1-3 и в табл.1. Оптимизированные аналогичные длины связей изучаемых молекул оксистирила, 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 1170 до 1220. Оптимизированные углы C(2)-C(3)-C(8) во всех трёх моделях равны 1230. 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 1210, 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 1230. Углы C(3)-C(8)-H(12) во всех моделях одинаковы и равны 1150. 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 $pK_a = 49.04 - 134.61 q_{maxH^+}$ [5], используемую, например, в работах [6-19], ($q_{maxH^+} = +0.26$ - 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 базисе 6-311G**. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этих соединений. Теоретически оценена их кислотная сила, $pK_a = 14$. Из чего следует, что кислотная 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)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	H(7)	C(8)	H(9)	C(10)	H(11)	H(12)	H(13)	H(14)	H(15)	O(16)	H(17)
о-оксистирил	-0.11	-0.06	-0.12	+0.28	-0.14	-0.08	+0.10	-0.09	+0.09	-0.19	+0.11	+0.10	+0.12	+0.10	+0.09	-0.46	+0.26
м-оксистирил	-0.07	-0.10	-0.03	-0.10	+0.25	-0.16	+0.09	-0.12	-0.17	+0.11	+0.10	+0.10	+0.09	+0.10	+0.10	-0.45	+0.26
п-оксистирил	-0.15	-0.05	-0.09	-0.05	-0.12	+0.25	+0.10	-0.10	+0.11	-0.19	+0.11	+0.10	+0.09	+0.09	+0.09	-0.45	+0.26

Таблица 2. Общая энергия (E_0), электронная энергия ($E_{эл}$), максимальный заряд на атоме водорода

(q_{maxH^+}) и универсальный показатель кислотности (pK_a) молекул оксистирилов
Мономер -E0 (кДж/моль) -Еэл (кДж/моль) q_{maxH^+} pK_a о-оксистирол -1002565 -
2069879 +0,26 14 м-оксистирол -1002568 -2053363 +0,26 14 п-оксистирол -
1002568 -2049659 +0,26 14