

В. А. Бабкин, Д. С. Андреев, А. В. Игнатов,
А. А. Денисов, И. И. Бахолдин, Х. М. Ярошевская, Г. Е. Заиков

ВЛИЯНИЕ МЕТОКСИ-ГРУППЫ В БЕНЗОЛЬНОМ КОЛЬЦЕ НА КИСЛОТНУЮ СИЛУ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ МЕТОКСИСТИРОЛОВ

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

*Впервые выполнен квантово-химический расчет некоторых молекул метоксистирилов, и в частности, о-метоксистирила, м-метоксистирила и п-метоксистирила методом AB INITIO в базе 6-311G** с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этих соединений. Теоретически оценена их кислотная сила в диапазоне $pK_a = 33-34$. Установлено, что молекулы о-метоксистирила, м-метоксистирила и п-метоксистирила относятся к классу очень слабых Н-кислот ($pK_a > 14$). Показано, что кислотная сила изучаемых метоксистирилов не зависит от местоположения метокси-группы в бензольном кольце стирила.*

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

*For the first time it is executed quantum chemical calculation of the molecules of some dimethylpentadienes, in particular o-metoxistirene, m-metoxistirene and n-metoxistirene 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-metoxistirene, m-metoxistirene and n-metoxistirene 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

Натта и сотрудники впервые изучали полимеризацию о-метилстирила в работе [1]. Причиной этого исследования явилось открытие возможности получения стереорегулярных сложных виниловых эфиров в присутствии алкилгалогенидов алюминия в гомогенных системах по механизму катионно-координационной реакции. Экспериментально было показано, что в толуоле при -78°C в присутствии AlEtCl_2 реакция протекает довольно легко, и степень превращения составляет 90%, в то время, как в присутствии менее кислых производных AlEt_2Cl конверсия очень низкая (4%) [1].

Иманиши и сотрудники также исследовали кинетические особенности полимеризации о-метоксистирила в работе [2] в присутствии катализатора $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, в различных растворителях CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 и $(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ при температуре от -20°C до 30°C . Используя принцип стационарного состояния по уравнению Майо, они рассчитали соотношение констант скоростей реакции [2-3]. Оказалось, что эти соотношения не зависят не от температуры реакции, ни от диэлектрической проницаемости растворителя, однако, K_o/K_p (где K_p – константа роста, а K_o – константа обрыва) уменьшается с понижением температуры и диэлектрической проницаемости.

Натта и сотрудники в работе [1] также сообщили, что м-метоксистирил не полимеризуется в присутствии катионных инициаторов. Это противоречило работе группы Эвербергера [4], которая установила, что этот мономер хорошо сополимеризуется со стирилом, п-хлорстирилом и альфаметилстирилом в присутствии SnCl_4 в CCl_4 при 0°C . Отсюда атомы логично считают, что м-метоксистирил – достаточно активный мономер в катионном процессе.

Штаудингер и Дрехер первыми изучили ка-

тионную полимеризацию п-метоксистирила в работе [5]. В присутствии SnCl_4 в бензоле при 0°C они получили полимер, температура размягчения которого после переосаждения в метаноле составляла $129-136^\circ\text{C}$. Хигашикура и сотрудники [6] полимеризовали этот мономер в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ в метилхлориде, в толуоле и в смеси этих растворителей в интервале температур от -20°C до -78°C . Молекулярный вес (характеристическая вязкость) продуктов возрастал с понижением температур реакции, например, в толуоле при концентрации 10 об. %, характеристическая вязкость образующегося продукта возрастает от 0,6 про -20°C до 1,8 при -78°C . В метилхлориде высокомолекулярные продукты были получены во всём температурном интервале [5-6]. Более подробный анализ работ по полимеризации п-метилстирила представлен в критическом обзоре [3]. Несмотря на достаточно обширный экспериментальный материал по полимеризации вышеперечисленных метоксистирилов, механизмы элементарных актов (иницирование-рост-обрыв) в настоящее время не изучены.

Другая информация по механизмам элементарных актов вышеперечисленных метоксистирилов практически отсутствует, и в особенности это касается механизмов на электронном уровне. В связи с этим, целью настоящей работы является квантово-химический расчет молекул о-метоксистирила, м-метоксистирила и п-метоксистирила методом AB INITIO в базе 6-311G** с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом, встроенным в PC GAMESS [7], 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 метоксисти-

ролов. Для визуального представления модели молекул использовалась программа MacMolPlt [8].

Результаты расчетов

Оптимизированное геометрическое и электронное строение, общая энергия, электронная энергия молекул и заряды на атомах о-метоксистирила, м-метоксистирила и п-метоксистирила, полученные методом AB INITIO в базисе 6-311G**, показаны на рис.1-3 и в табл.1. Оптимизированные аналогичные длины связей изучаемых молекул метоксистирила, в принципе, одинаковы во всех трёх моделях. Двойные связи C(8)-C(10) (см. рис 1-3) одинаковы и равны 1,32Å. В бензольном кольце связи полуторные и находятся в диапазоне 1,38-1,39Å. Длины связей C(4)-O(16) (рис. 1), C(5)-O(9) (рис. 2) и C(6)-O(14) (рис.3) равны 1,36Å. Аналогично связи O(16)-C(17) (рис.1), O(9)-C(17) (рис.2) и O(14)-C(17) (рис.3) равны 1,41Å. Углеродная связь C(3)-C(8) (см. рис 1-3) одинарная и равна 1,48Å. Остальные связи C-H находятся в диапазоне 1,08-1,09. Значение максимальных зарядов на атоме водорода также показано на рис. 1-3. Применяя известную формулу $pK_a = 49.04 - 134.61 q_{\max}^{H^+}$ [9], используемую, например, в работах [10-35], ($q_{\max}^{H^+} = +0.11 - +0.12$ - максимальный заряд на атоме водорода, pK_a - универсальный показатель кислотности см. табл.1) находим значения кислотной силы равные $pK_a = 33-34$.

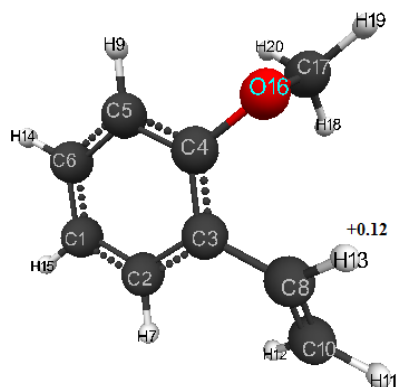


Рис. 1 - Геометрическое и электронное строение молекулы о-метоксистирила.
($E_0 = -1104852$ кДж/моль, $E_{эл} = -2406374$ кДж/моль)

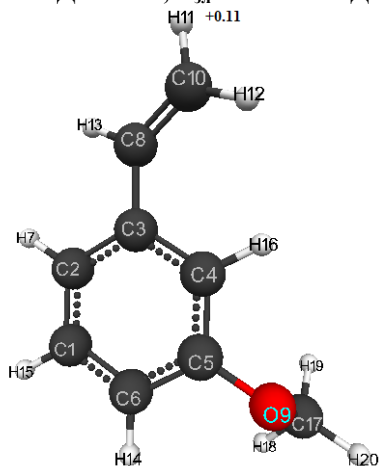


Рис. 2 - Геометрическое и электронное строение молекулы м-метоксистирила.
($E_0 = -1104852$ кДж/моль, $E_{эл} = -2379135$ кДж/моль)

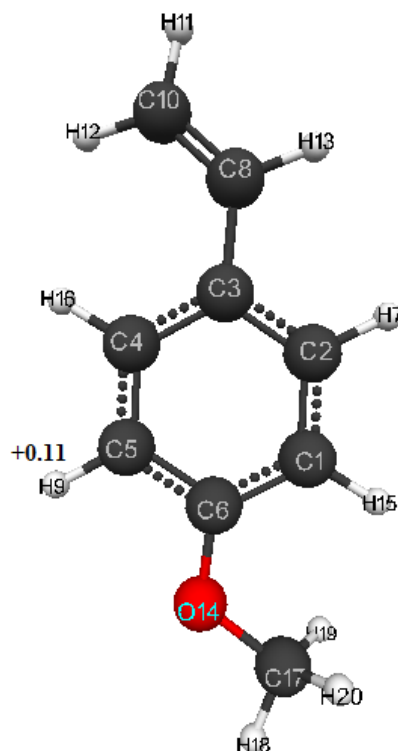


Рис. 3 - Геометрическое и электронное строение молекулы п-метоксистирила.
($E_0 = -1104858$ кДж/моль, $E_{эл} = -2369323$ кДж/моль)

Таблица 1 - Заряды на атомах молекул метоксистирилов

о-метоксистирил (см. рис)		м-метоксистирил		п-метоксистирил	
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 метоксистирилов

№	Мономер	E_0 (кДж/моль)	$E_{эл}$ (кДж/моль)	$q_{\max}^{H^+}$	pK_a
1	о-метоксистирил	-1002565	-2069879	+0.26	14
2	м-метоксистирил	-1002568	-2053363	+0.26	14
3	п-метоксистирил	-1002568	-2049659	+0.26	14

Таким образом, нами впервые выполнен квантово-химический расчет молекул о-метоксистирила, м-метоксистирила и п-метоксистирила методом AB INITIO в базисе 6-311G**. Получено оптимизированное геометрическое и электронное строение этих соединений. Тео-

ретически оценена их кислотная сила, $pK_a = 14$. Из чего следует, что кислотная сила изучаемых метоксистирилов не зависит от местоположения метокси-группы в бензольном кольце стирола. Установлено, что о-метоксистирил, м-метоксистирил и п-метоксистирил относятся к классу очень слабых Н-кислот ($pK_a > 14$).

Литература

- Natta G., Dall'Asta G., Mazzanti G., Casale A., Makromol. Chem., 58, 217 (1962).
- Imanishi Y., Matsushita S., Higashimura T., Okamura S., Makromol. Chem., 70, 68 (1964).
- Кеннеди, Дж. Катионная полимеризация олефинов / Дж. Кеннеди. – М., 1978. – 431 с
- Overberger C.G., Around ДюРюб Tanner D., Taylor J.J., Alfrey T., Jr., J. Am. Chem. Soc., 74, 4848 (1952).
- Staudinger H., Dreher E., Ann., 517, 73 (1935).
- Matsushita S., Higashimura T., Okamura S., Kobunshi Kagaku, 17, 456 (1960).
- M.W.Schmidt, K.K.Baldrosge, J.A. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Ensch, S.Koseki, N.Matsvna, K.A. Nguyen, S. J. SU, and others. J. Comput. Chem. 14, 1347-1363, (1993).
- Bode, B. M. and Gordon, M. S. J. Mol. Graphics Mod., 16, 1998, 133-138.
- Babkin V.A., Fedunov R.G., Minsker K.S. and others. Oxidation communication, 2002, №1, 25, 21-47.
- Бабкин В.А., Дмитриев В.Ю., Заиков Г.Е. Квантово-химический расчет молекулы α -глюкозы методом АВ INITIO. В сборнике: Квантово-химический расчёт уникальных молекулярных систем Бабкин В.А. Под редакцией Бабкина В.А.. Волгоград, 2010. С. 16-18.
- Бабкин В.А., Дмитриев В.Ю., Заиков Г.Е. Квантово-химический расчет молекулы мономера катионной полимеризации бутен-2. В сборнике: Квантово-химический расчет уникальных молекулярных систем Бабкин В.А. Под редакцией Бабкина В.А.. Волгоград, 2010. С. 69-71.
- Бабкин В.А., Андреев Д.С. Квантово-химический расчет молекулы 1-инденилиндена методом АВ INITIO. В сборнике: Квантово-химический расчёт уникальных молекулярных систем Бабкин В.А. Под редакцией Бабкина В.А.. Волгоград, 2010. С. 191-193.
- 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.
- Бабкин В.А., Андреев Д.С., Минскер 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- Бабкин В.А., Дмитриев В.Ю., Заиков Г.Е. Квантово-химический расчет молекулы мономера катионной полимеризации гептен-1. В сборнике: Квантово-химический расчет уникальных молекулярных систем Бабкин В.А. Под редакцией Бабкина В.А.. Волгоград, 2010. С. 73-75.
- Бабкин В.А., Дмитриев В.Ю., Заиков Г.Е. Квантово-химический расчет молекулы мономера катионной полимеризации декен-1. В сборнике: Квантово-химический расчет уникальных молекулярных систем Бабкин В.А. Под редакцией Бабкина В.А.. Волгоград, 2010. С. 75-78.
- Бабкин В.А., Дмитриев В.Ю., Заиков Г.Е. Квантово-химический расчет молекулы мономера катионной полимеризации нонен-1. В сборнике: Квантово-химический расчет уникальных молекулярных систем Бабкин В.А. Под редакцией Бабкина В.А.. Волгоград, 2010. С. 78-81.
- Бабкин В.А., Дмитриев В.Ю., Заиков Г.Е. Квантово-химический расчет молекулы мономера катионной полимеризации октен-1. В сборнике: Квантово-химический расчет уникальных молекулярных систем Бабкин В.А. Под редакцией Бабкина В.А.. Волгоград, 2010. С. 81-83.
- Бабкин В.А., Андреев Д.С. Теоретическая оценка кислотной силы некоторых молекул жидких кристаллов. В сборнике: Социально-экономические и технологические проблемы развития строительного комплекса региона Наука. Практика. Образование. Волгоград, 2011. С. 241-243.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- Babkin V.A., Zaikov G.E. Nobel laureats and nanotechnology of the applied quantum chemistry. USA. New-York. Nova Science Publisher. 2010. pp.351
- 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. г. Казань. Вестник Казанского технологического университета. 2012г., №13, с. 109-110
- 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 // Вестник Казанского технологического университета. 2012. №13, с. 111-112
- 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 // Вестник Казанского технологического университета. 2012. №13, с. 113-114
- 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 // Вест-

- ник Казанского технологического университета. 2012. №13, с. 115-116.
32. 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-дифторметоксипиримидина методом АВ INITIO // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т15, №14, с. 11-14.
33. 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 Казанского технологического университета. 2012., Т15, №14, с. 14-16.
34. 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 // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т16, №3, с.9-11.
35. 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. того же ун-та, power_words@mail.ru; **А. В. Игнатов** – студ. того же ун-та; **А. А. Денисов** – к.с.-х.н., доц. того же ун-та; **И.И. Бахолдин** – инж. того же ун-та; **Х. М. Ярошевская** – к.х.н., проф. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ **Г. Е. Заиков** – д.х.н., профессор каф. ТПМ КНИТУ.