

Введение В настоящее время полистирол находит широкое применение в различных областях науки и техники. Наиболее перспективным направлением является использование его в качестве материалов для полимерных оптических волокон (ПОВ). Среди нетрадиционных материалов оптического назначения с заданным комплексом свойств особое место занимают полимерные оптические волокна и, в частности, полистиролы, которые благодаря некоторым своим особенностям находят широкое применение для изготовления сердцевины ПОВ [1]. Несмотря на тот факт, что полистирол впервые был получен еще в прошлом веке, до сих пор мономеры, из которых получают полистирол, не изучены методами квантовой химии, не исследованы механизмы элементарных стадий (инициирования, обрыва и роста цепи) реакций полимеризаций на электронном наноуровне и не выяснена природа активных центров. В связи с этим, целью настоящей статьи является реализация первого шага в исследовании механизма полимеризации стиролов и, в частности, п-метилстирола и п-трет-бутилстирола [2] их квантовохимический расчет, а также теоретическая оценка кислотной силы этих мономеров, так как известно, что именно она часто является доминантой при изучении механизмов элементарных актов катионных процессов [3]. И конкретно, цель настоящей статьи – квантово-химический расчёт молекул п-метилстирола и п-трет-бутилстирола методом AM1 с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом, встроенным в PC GAMESS[4], в приближении изолированной молекулы в газовой фазе и теоретическая оценка его кислотной силы. Для визуального представления моделей молекул использовалась известная программа MacMolPlt [5]. Результаты расчетов Квантово-химические параметры ( $E_0$ ,  $E_{эл}$ ,  $q_{maxH}$ ,  $pK_a$ ), оптимизированное геометрическое и электронное строение, п-метилстирола и п-трет-бутилстирола получены методом AM1 и показаны на рис.1-2 и в табл.1-3. Из таблиц видно, что все валентные углы и длины связей обеих молекул близки к ковалентным, а в бензольном кольце углеродные связи близки к полуторным. На рис. 1 и рис. 2 также показаны максимальные заряды на атомах водорода мономера, которые равны  $= +0,13$ , который локализуется на атоме водорода H11 в молекуле п-метилстирола и на H7 в молекуле п-трет-бутилстирола. Применяя формулу  $pK_a = 47.74 - 154.949 [6]$  ( $= +0,13$  - максимальные заряды на атомах водорода,  $pK_a$ - универсальный показатель кислотности), находим значения кислотной силы равные  $pK_a = 28$ . Рис. 1 - Геометрическое и электронное строение молекулы п-метилстирола ( $E_0 = -124368$  кДж/моль,  $E_{эл} = -591524$  кДж/моль) 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  $pK_a = 28$ . Рис. 2 - Геометрическое и электронное строение молекулы п-трет-бутилстирол ( $E_0 = -169425$  кДж/моль,  $E_{эл} = -994324$  кДж/моль) Установлено, что п-метилстирол и п-трет-бутилстирол

относятся к классу очень слабых Н-кислот ( $pK_a > 14$ ). В конечном счете, анализ полученных значений кислотной силы  $pK_a$  изученных стиролов как мономеров катионной полимеризации позволит установить ее влияние на механизмы иницирование, роста и обрыва цепи в каталитических процессах получения полимеров, либо отсутствие этого влияния. Таблица 1 - Оптимизированные длины связей, валентные углы и заряды на атомах молекулы п-метилстирола

Длины связей R, Å Валентные углы Град

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	1.10	1.10	1.09	1.09

С(3)-C(2)-C(1) С(4)-C(1)-C(2) С(1)-C(2)-C(3) С(2)-C(3)-C(4) С(3)-C(2)-C(5) С(4)-C(2)-C(6) С(3)-C(5)-C(7) С(5)-C(7)-C(8) С(7)-C(8)-C(17) С(1)-C(2)-H(9) С(1)-C(2)-H(10) С(1)-C(2)-H(11) С(2)-C(3)-H(12) С(5)-C(3)-H(13) С(2)-C(4)-H(14) С(4)-C(6)-H(15) С(7)-C(8)-H(16) С(8)-C(17)-H(18) С(8)-C(17)-H(19) 120 120 120 118 120 120 120 122 125 111 110 110 119 119 119 119 114 122 121

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	1.10	1.10

С(1)-C(2)-C(3) С(2)-C(3)-C(4) С(9)-C(3)-C(4) С(6)-C(5)-C(4) С(3)-C(4)-C(5) С(1)-C(6)-C(5) С(10)-C(6)-C(5) С(2)-C(1)-C(6) С(3)-C(4)-H(7) С(1)-C(2)-H(8) С(2)-C(3)-C(9) С(1)-C(6)-C(10) С(6)-C(10)-C(11) С(13)-C(10)-C(11) С(15)-C(10)-C(11) С(4)-C(5)-H(12) С(6)-C(5)-H(12) С(6)-C(10)-C(13) С(15)-C(10)-C(13) С(3)-C(9)-C(14) С(6)-C(10)-C(15) С(9)-C(14)-H(16) С(9)-C(14)-H(17) С(3)-C(9)-H(18) С(10)-C(15)-H(19) С(10)-C(15)-H(20) С(10)-C(15)-H(21) С(10)-C(11)-H(22) С(10)-C(11)-H(23) С(10)-C(11)-H(24) С(10)-C(13)-H(25) С(10)-C(13)-H(26) С(10)-C(13)-H(27) С(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

Общая энергия (E0), электронная энергия (Eэл), максимальный заряд на атоме водорода ( $q_{maxH^+}$ ) и универсальный показатель кислотности ( $pK_a$ ) молекул Мономер -E0 (кДж/моль) -Eэл (кДж/моль)  $q_{maxH^+}$   $pK_a$

п-метилстирол	-124368	-591524	+0,13	28
п-третбутилстирол	-169425	-994324	+0,13	28