

Введение Натта и сотрудники впервые изучали полимеризацию о-метилстирола 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 -780C 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-метоксистирола в работе [2] в присутствии катализатора $\text{BF}_3 \bullet \text{OEt}_2$, в различных растворителях CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 и $(\text{CH}_2\text{Cl})_2$ при температуре от -200C до 300C . 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-метоксистирол не полимеризуется в присутствии катионных инициаторов. Это противоречило работе группы Эвербергера [4], которая установила, что этот мономер хорошо сополимеризуется со стиролом, п-хлорстиролом и альфа-метилстиролом в присутствии SnCl_4 в CCl_4 при 00C . Отсюда аторы логично считают, что м-метоксистирол – достаточно активный мономер в катионном процессе. Штаудингер и Дрехер первыми изучили катионную полимеризацию п-метоксистирола в работе [5]. В присутствии SnCl_4 в бензоле при 00C они получили полимер, температура размягчения которого после переосаждения в метаноле составляла $129-1360\text{C}$. Хигашимура и сотрудники [6] полимеризовали этот мономер в присутствии $\text{BF}_3 \bullet \text{OEt}_2$ в метиленхлориде, в толуоле и в смеси этих растворителей в интервале температур от -200C до -780C . 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 - 200C до 1,8 при -780C . В метиленхлориде высокомолекулярные продукты были получены во всём температурном интервале [5-6]. Более подробный анализ работ по полимеризации п-метилстирола представлен в критическом обзоре [3]. Несмотря на достаточно обширный экспериментальный материал по полимеризации вышеперечисленных метоксистиролов, механизмы элементарных актов (инициирование-рост-обрыв) в настоящее время не изучены. Другая информация по механизмам элементарных актов вышеперечисленных метоксистиролов практически отсутствует, и в особенности это касается механизмов на электронном уровне. В связи с этим, целью настоящей работы является квантово-химический расчет молекул о-метоксистирола, м-

метоксистирила и п-метоксистирила методом AB INITIO в базисе 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 метоксистирилов. 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 $pK_a = 49.04 - 134.61q_{maxH^+}$ [9], используемую, например, в работах [10-35], ($q_{maxH^+} = +0.11 - +0.12$ - 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	м-метоксистирил	п-метоксистирил
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)	-0.11	-0.06	-0.12
+0.28	-0.14	-0.08	+0.10
-0.09	+0.09	-0.19	+0.11
+0.10	+0.10	+0.12	+0.10
+0.09	-0.46	+0.26	C(1)
C(2)	C(3)	C(4)	C(5)
C(6)	H(7)	C(8)	C(9)
H(10)	H(11)	H(12)	H(13)
H(14)	H(15)	O(16)	H(17)
-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	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)	-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	+0.09	-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 метоксистирилов № Мономер - E_0 (кДж/моль) - $E_{эл}$ (кДж/моль) q_{maxH^+} - 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 АВ 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 метоксистирилов не зависит от местоположения метокси-группы в бензольном кольце стирила. Установлено, что о-метоксистирил, м-метоксистирил и п-метоксистирил относятся к классу очень слабых Н-кислот ($pK_a > 14$).