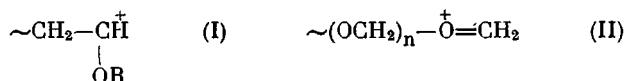


УДК 541(132+64)

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ  
ТИПА ЛИНЕЙНЫХ ОКСОНИЕВЫХ ИОНОВ*Ю. Е. Эйзнер, Б. Л. Ерусалимский*

К числу требующих уточнения вопросов теории катионной полимеризации относится истинная природа активных центров в процессах, протекающих через растущие цепи с концевыми звеньями, содержащими атомы углерода и кислорода в  $\alpha$ -положении. Цепи такого типа образуются, в частности, при полимеризации простых винильных эфиров и циклических ацеталей. При этом за активные центры принимаются обычно (см., например, [1]) для первого из этих случаев карбониевые ионы, для второго — оксониевые. Иными словами, концевые звенья растущих цепей изображают в этих двух случаях в виде структур (I) и (II)



Фактически в обоих случаях фигурируют родственные по своему характеру активные центры, в которых положительный заряд распределен между атомами углерода и кислорода:



Для интерпретации механизма полимеризации мономеров первого и второго типов необходимо как можно более точное описание распределения электронной плотности в концевом звене. Известный расчет, выполненный Накано и др. [2], методом Хюккеля (см., например, [3]) в  $\pi$ -приближении для катиона ( $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2$ ) $^+$  представляется нам недостаточным, так как при таком расчете остается неучтеным  $\sigma - \pi$ -механизм перераспределения положительного заряда, существенный для каждой из приведенных выше структур.

Мы рассчитали электронную плотность в ионах ( $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CHX}$ ) $^+$ , моделирующих растущий конец, методом Попла — Сантри — Сегала [4—6]. Этот относительно простой полуэмпирический вариант метода МО ЛКАО ССП [7] рассматривает все электроны валентной оболочки каждого составляющего молекулу атома без априорного подразделения их на  $\sigma$ - и  $\pi$ -электроны, причем он учитывает взаимодействие валентных электронов друг с другом. Достоверность полученных этим методом распределений электронной плотности подтверждается значениями дипольных моментов, следующих из этих распределений, близкими [8, 9] к экспериментальным значениям. Расчеты выполняли на ЭВМ в Вычислительном цент-

ре Ленинградского отделения Центрального экономико-математического института АН СССР по составленной нами программе. Интегралы перекрывания  $S$  и кулоновские интегралы  $\gamma$  находили путем интерполяции таблиц этих интегралов, составленных предварительно и залипанных на магнитную ленту. Такая процедура сильно ускоряет процесс нахождения всех нужных для конкретной молекулы значений  $S$  и  $\gamma$ , на это требуется около 10% от времени, потребного для одной диагонализации матрицы гамильтониана. Значения  $S$  содержат при этом два, а значения  $\gamma$  — три верных знака. Такой точности оказалось достаточно, чтобы зна-

Таблица 1  
Длины валентных связей, использованные в расчетах

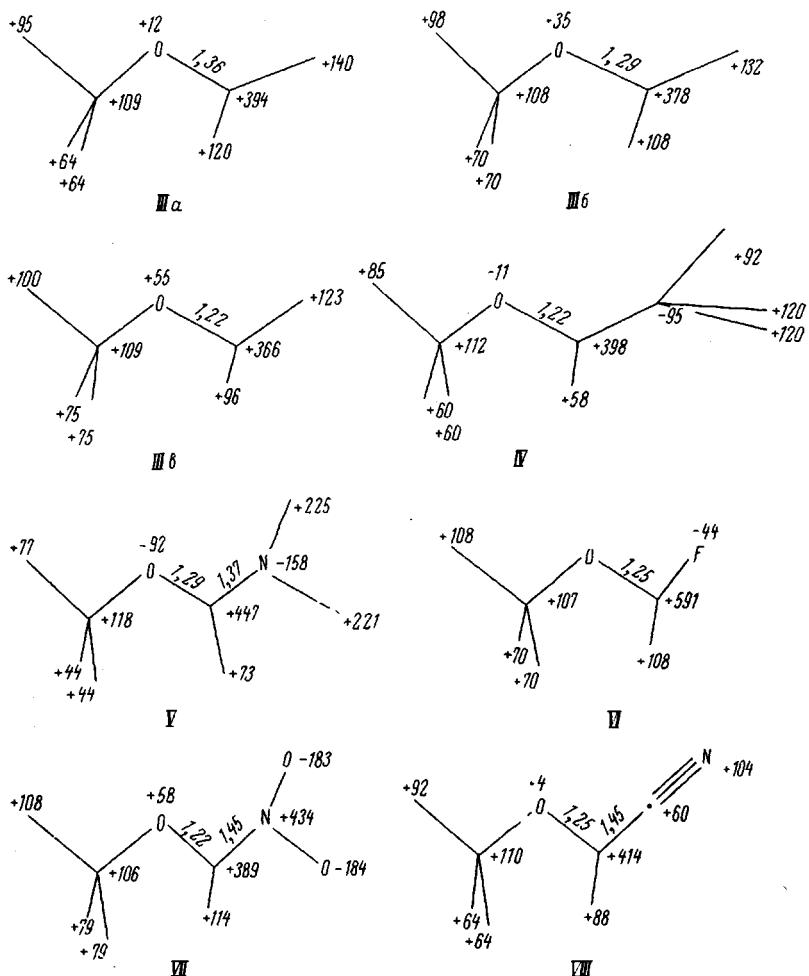
Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å
C—H (в CH <sub>3</sub> )	1,09	C—(NH <sub>2</sub> )	1,32—1,37
C—H (в CHX)	1,08	N—H	1,01
O—(CH <sub>3</sub> )	1,43	C—(CN)	1,45
O—(CHX)	1,22—1,36	C≡N	1,16
C—(CH <sub>3</sub> )	1,52	C—(NO <sub>2</sub> )	1,45—1,48
C—F	1,33	N≡O	1,24

чения коэффициентов ЛКАО, элементов  $P_{\mu\nu}$  проинтегрированной матрицы плотности [4] ( $\mu$  и  $\nu$  — номера атомных орбиталей) и зарядов атомов [10] воспроизводились программой с тремя знаками после запятой. В остальном алгоритм расчета не отличался от описанного в работах [5, 6]. Это значит, в частности, что расчеты выполнялись на минимальном базисе, состоящем из 1s — AO атомов водорода и 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub> — AO остальных атомов.

В качестве заместителей мы выбрали H и CH<sub>3</sub>, а также типичные π-доноры F и NH<sub>2</sub> и типичные π-акцепторы CN и NO<sub>2</sub>\*. Сведения о длинах связей и валентных углах в интересующих нас катионах, необходимые для расчета по методу [4—6], в литературе отсутствуют. Поэтому мы воспользовались разработанной в [10] «стандартной геометрией», основанной на типичных значениях валентных углов и длин. К аргументам в пользу стандартной геометрии, изложенным в [10], можно добавить, что различие между дипольными моментами, вычисленными с помощью этой и с помощью фактической геометрии (в тех случаях, когда последняя известна), того же порядка, что и отличие обоих значений от экспериментального, причем в среднем ни одно из этих теоретических значений не имеет преимуществ перед другим [11]. В соответствии с [10], валентные углы при углероде в группе OSCHX и при азоте в NH<sub>2</sub> и в NO<sub>2</sub> равны 120°,  $\angle CCN = 180^\circ$  в группе C—C≡N, все остальные углы — тетраэдрические, а длины связей приведены в табл. 1. Длины связей, примыкающих к атому углерода в группе OSCHX, зависят от того, насколько велико перемещение π-составляющей электронной плотности с атомами O и X на атом C (перемещение, приводящее к увеличению кратности соответствующей связи и уменьшению ее длины). Поэтому расчеты выполнялись при нескольких значениях длин этих связей; вопрос же о том, какие из полученных результатов наиболее правдоподобны, обсуждается ниже, с привлечением самих результатов. Конформации (плоские во всех случаях) ясны из схемы 1.

\* Акцентирующие заместители рассмотрены лишь для общности расчета; соответствующие им гипотетические мономеры, вероятно, оказались бы пассивными в катионных системах.

Схема 1



Полученные в результате расчетов заряды на атомах в оксониевых ионах представлены в единицах, равных  $10^{-3}$  заряда протона, на схеме 1; символы элементов С и Н для простоты опущены. Результаты расчетов позволяют, в частности, заметить, что все рассмотренные катионы отличаются от соответствующих нейтральных радикалов нехваткой электрона, занимающего именно л-симметрическую МО. Действительно, во всех случаях ниж-

Таблица 2

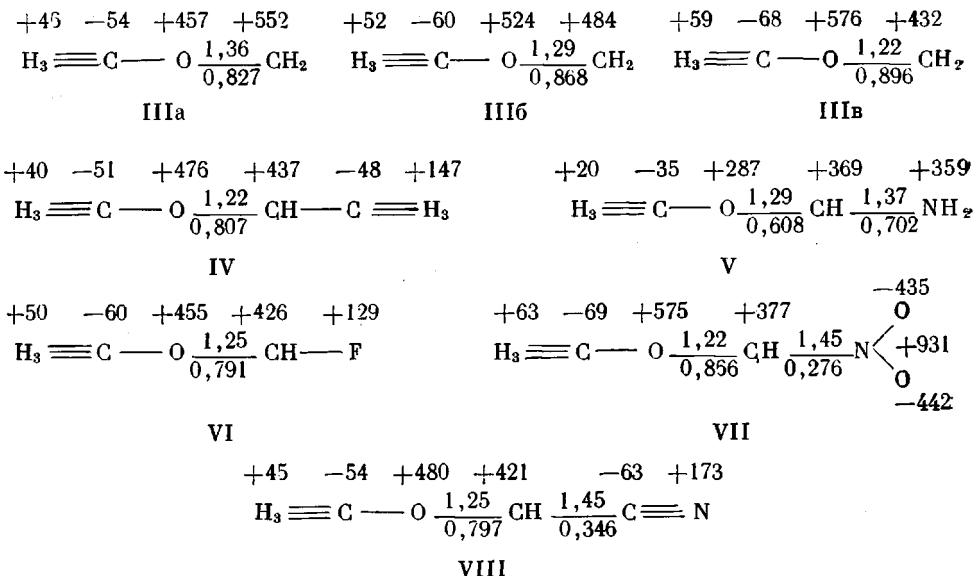
Коэффициенты ЛКАО (только при  $\pi$  — АО) нижней свободной МО катионов и верхней занятой МО соответствующих радикалов

X	H <sub>3</sub>	C (в CH <sub>3</sub> )	O	C (в CHX)	X	Тип активного центра
H	0,09 0,08	-0,02 -0,03	-0,46 -0,43	0,88 0,90	— —	Катион Радикал
NH <sub>2</sub>	0,06 0,06	-0,04 -0,05	-0,36 -0,35	0,83 0,83	-0,42 -0,43	Катион Радикал
NO <sub>2</sub>	0,09 0,09	-0,02 -0,03	-0,48 -0,46	0,69 0,74	0,23 0,19	Катион Радикал
					-0,35 -0,34 -0,32 -0,32	

ние свободные MO катионов имеют  $\pi$ -симметрию, а при  $X = H, NH_2$  и  $NO_2$ , когда мы рассчитали также нейтральные радикалы, то и верхние занятые MO этих радикалов оказались тоже  $\pi$ -симметричными и очень близкими к нижним свободным MO соответствующих катионов (табл. 2).

Поскольку положительный заряд рассматриваемых катионов можно, таким образом, считать распределенным по  $\pi$ -МО, рассмотрим специальное распределение  $\pi$ -составляющей зарядов, изображенных на схеме 1. Это распределение приведено на схеме 2 (в тех же единицах, что и на схеме 1).

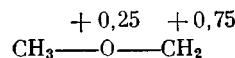
### Схема 2



Оно получено в соответствии с общепринятыми представлениями о валентном состоянии атомов, входящих в рассматриваемые молекулы, путем сравнения  $\pi$ -электронных плотностей на атомах C, H<sub>3</sub> и атомах O группы  $NO_2$  с единицей, а на N, F и на эфирном кислороде — с двойкой. При этом группа атомов H<sub>3</sub> рассматривается как единый псевдоатом, участвующий в сверхсопряжении, и суммарная электронная плотность на нем разбивается на  $\sigma$ - и  $\pi$ -компоненты путем перехода от орбиталей базиса к эквивалентным орбитаям, имеющим нужную симметрию (см., например, [12]). Около некоторых связей приведено число, меньшее единицы, — это порядок  $\pi$ -связи, т. е. недиагональный элемент матрицы  $P_{\mu\nu}$ , где  $\mu$  и  $\nu$  — номера  $2p_{\pi}$  — АО атомов, образующих связь, а также число, превышающее единицу (оно присутствует также и на схеме 1), — это использованная в расчете длина связи в Å.

Из схемы 2 видно, что перемещение  $\pi$ -электрона на концевой углерод с соседних атомов очень велико: на углероде не остается и половины положительного  $\pi$ -заряда катиона. При этом большая часть этого заряда, в соответствии с ожиданиями, действительно переходит на эфирный кислород концевого звена:  $\pi$ -заряд на нем составляет от +0,45 до +0,58 суммарного заряда катиона и лишь амин способен, конкурируя, уменьшить этот заряд до +0,30. Заместители же играют в основном довольно незначительную роль, причем совершенно утрачивают свойственную им в нейтральных молекулах (и подтвержденную расчетами [10, 13]) резкую индивидуальность: все они (кроме водорода, у которого просто нет в этом приближении  $\pi$ -орбитали) принимают на себя примерно 0,1 положительного  $\pi$ -заряда катиона, причем метил (+0,10) почти не отличается в этом смысле ни от фто-

ра (+0,13), ни от нитрила (+0,11) и нитрогруппы (+0,05), и лишь один амин доминирует заметно (+0,36). Интересно отметить, что суммарный  $\pi$ -заряд на метильной группе, моделирующей полимерную цепь, во всех катионах порядка —0,01 заряда протона, т. е. отрицателен. Этот неожиданный результат можно объяснить только  $\sigma - \pi$ -взаимодействием: положительный  $\sigma$ -заряд на метильной группе \* велик и сравнительно постоянен — от +0,30 до +0,37. Этим же взаимодействием, по-видимому, объясняется и упоминавшийся большой  $\pi$ -плюс на кислороде:  $\sigma$ -орбитали кислорода во всех катионах несут большой отрицательный заряд (как правило, от 0,46 до 0,52 заряда электрона, и лишь в присутствии  $\text{NH}_2$  0,39), возникший, очевидно, вследствие большой электроотрицательности кислорода и выталкивающий с кислорода  $\pi$ -электроны неподеленной пары. В этой связи любопытно сравнить наши результаты с упоминавшимся результатом Накано и др. [2], получивших



Из такого сравнения можно сделать вывод, что  $\sigma - \pi$ -взаимодействие соответственно, по крайней мере, за 50% рассматриваемого эффекта переноса  $\pi$ -заряда с углерода на кислород.

На схеме 2 обращает на себя внимание высокий, как правило, порядок  $\pi$ -связи  $\text{O}-\text{CHX}$ . Применительно к структуре III эта двое связность является очевидным следствием основного эффекта — переноса электрона с кислорода на углерод. Простой анализ расположения узлов на  $\pi$ -симметричных МО показывает, что в каждом катионе нижняя свободная МО (всегда  $\pi$ -симметричная) должна быть разрыхляющей по отношению к связи  $\text{O}-\text{CHX}$ . При образовании радикала путем захвата катионом электрона эта связь должна ослабляться, т. е. в катионе она прочнее, чем в радикале, причем намного прочнее, ибо сумма коэффициентов ЛКАО нижней свободной МО катиона при  $2p_{\pi}$  — АО атомов О и С превышает 0,8 (для части рассмотренных катионов это можно видеть из табл. 2), т. е. свыше 80% неспаренного электрона в радикале (а при  $X = \text{H}$ ,  $\text{CH}_3$  или  $\text{F}$  — свыше 90%) сосредоточено вблизи этой связи и разрыхляет ее. Длина связи  $\text{O}-\text{CHX}$  должна быть поэтому промежуточной между величиной 1,36 Å, характерной для  $\text{O}-\text{C}$  ( $sp^3$ ) в сложноэфирной связи, и расстоянием 1,22 Å между атомами карбонильной группы  $\text{O}=\text{C}$  ( $sp^2$ ) [14]. Количественную оценку получим, сравнивая порядки  $\pi$ -связей  $P_{\pi\pi'}$ , полученные в работе [13] методом [4—6] для некоторых сложных эфиров (табл. 3), с величинами

Таблица 3  
Порядки  $\pi$ -связей в сложных эфирах

Эфир	$-\text{O}-\text{C}-$	$>\text{C}=\text{O}$	Эфир	$-\text{O}-\text{C}-$	$>\text{C}=\text{O}$
Винилформиат	0,366	0,909	Этилацетат	0,338	0,887
Метилацетат	0,330	0,886	Винилакрилат	0,318	0,884
Винилацетат	0,333	0,885	Метилвиниликарбонат	0,332; 0,337	0,849

$P_{\pi\pi'}$  на схеме 2 и приближенно полагая (ср. [15]) зависимость длины связи от  $P_{\pi\pi'}$  линейной. Таким способом и получены приведенные на схемах 1 и 2 значения длины  $\text{O}-\text{CHX}$ , причем в случаях  $X = \text{H}$  и  $\text{CH}_3$ , как ни странно, эту связь приходится считать двойной (а не полуторной, как можно было предполагать, руководствуясь  $\pi$ -зарядами на О и С), и отдавать, следовательно, предпочтение результатам III в на схемах 1 и 2 перед результатами IIIa и IIIb.

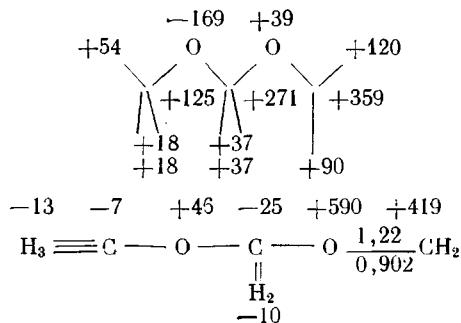
\*  $\sigma$ -Компоненту заряда на любом атоме или на группе атомов можно, очевидно, получить, вычитя из суммарного заряда, приведенного на схеме 1, его  $\pi$ -компоненту, представленную на схеме 2.

Связи C—X тоже частично сопряжены, но это сопряжение, как видно из схемы 2, мало при всех X, кроме X = NH<sub>2</sub>, что позволяет просто пользоваться стандартной геометрией. В случае X = NH<sub>2</sub> высокий порядок связи C—X позволяет, прежде всего, считать группу —NH<sub>2</sub> плоской. Длину же этой связи мы нашли, рассчитав методом [4—6] порядок π-связи P<sub>ππ'</sub> во вспомогательных соединениях CH<sub>2</sub>=NH и CH<sub>3</sub>—NH<sub>2</sub> (получилось 0,998 и 0,185 соответственно), считая, по-прежнему, зависимость длины связи от P<sub>ππ'</sub> линейной и заметив, что из множества значений, рекомендуемых стандартной геометрией для длины простой связи C—N, лишь значение 1,47 Å относится к случаям, когда сопряжение заведомо отсутствует.

В изложенных оценках длин связей мы руководствовались исключительно степенью их двоесвязности. Длина связи зависит также от типа гибридизации образующих ее атомов. Однако сравнение общеизвестной зависимости длины связи C(sp<sup>n</sup>)—H от n (1,09 Å при n = 3, 1,08 Å при n = 2 и 1,06 Å при n = 1) [12] с зависимостью [10] расстояния между трехсвязанными атомами углерода от кратности связи между ними (1,34 для простой и 1,46 Å для двойной связи) позволяет надеяться, что мы не сильно ошиблись, не учитывая вовсе типа гибридизации участников связей.

В заключение обсудим некоторые факторы, способные влиять на достоверность изложенных результатов. Считая интересующее нас распределение электронной плотности в активных центрах растущих цепей близким к полученному в этой статье распределению электронов в катионах III—VIII, мы основываемся на предположении, что вся полимерная цепь может хорошо моделироваться одной метильной группой. Сравнивая числа IIIв на схемах 1 и 2 с представленными на схеме 3 результатами расчета катиона типа IIa, включающего предпоследнее звено, т. е. (CH<sub>3</sub>—O—CH<sub>2</sub>—O—CH<sub>2</sub>)<sup>+</sup> (атомы водорода метиленовой группы, расположенной между кислородными атомами, участвуют в сверхсопряжении), можно убедиться в том, что эти числа близки, т. е. сделанное предположение допустимо. Далее, результаты, относящиеся к X=H, приведены в трех вариантах: меняется длина связи O—CHX.

Схема 3



Нам представляется очень поучительным сравнение этих вариантов друг с другом. Видно, во-первых, что обсуждать изменения зарядов порядка 0,001 заряда электрона не имеет смысла: не только неточность самого квантово-химического расчета, но даже неизбежная неопределенность в геометрии молекулы (обычно как раз порядка, 0,01 Å для больших молекул) вносит изменение уже во второй знак после запятой. Но видно и другое: полученные и обсужденные выше эффекты (перенос заряда, упрочнение связи) достаточно велики по сравнению с погрешностью расчета, чтобы им можно было доверять. Они содержатся уже в первом знаке после запятой и даже заведомо большое отклонение от правдоподобной геометрии (1,36 Å вместо 1,22 Å) качественно их не меняет. Наконец, необходимо подчеркнуть, что приведенные в настоящей статье расчетные величины от-

носятся к свободным изолированным катионам. Для наиболее обычного состояния активных центров в процессах катионной полимеризации, а именно для ионных пар, необходимо учитывать эффекты, обусловленные влиянием поля противоиона на распределение электронной плотности в концевом звене растущей цепи. Соответствующие расчеты, выполнение которых входит в наши дальнейшие намерения, пока отсутствуют. Тем не менее, вряд ли есть основания ожидать, что распределение суммарного положительного  $\pi$ -заряда между O- и C-атомами в рассмотренных выше случаях существенно изменится при переходе от свободных катионов к ионным парам.

Авторы глубоко признательны В. В. Мазуреку, Е. Б. Миловской и С. С. Скороходову за содержательную дискуссию; Г. Б. Ерусалимскому, Т. П. Зубовой и М. Н. Макарычеву-Михайлову за большую помощь в работе и благодарят Ленинградское отделение ЦЭМИ АН СССР за предоставление ЭВМ.

### Выводы

1. Рассчитано распределение электронной плотности в катионах, моделирующих концевые звенья растущих цепей, образующихся при полимеризации простых винильных эфиров и циклических ацеталей.

Расчеты выполнены методом MO LCAO ССП в приближении Попла — Сантри — Сегала.

2. Показано, что положительный заряд катиона распределен по MO  $\pi$ -симметричного типа. На концевом атоме углерода (атом C в группе CHX) сосредоточено около половины полного  $\pi$ -заряда.

3. Аналогичные расчеты, проведенные для катионов с донорными и акцепторными заместителями у концевого C-атома (NH<sub>2</sub>, F, NO<sub>2</sub> и CN), показали, что точное значение  $\pi$ -заряда на концевом атоме углерода практически не зависит от природы заместителя.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
16 V 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. П. Плещ, Катионная полимеризация, изд-во «Мир», 1966.
2. S. Nakano, K. Iwasaki, H. Fukutani, J. Polymer Sci., A1, 3277, 1963.
3. Э. Страйтвизер, Теория молекулярных орбит, изд-во «Мир», 1965.
4. J. A. Pople, D. R. Santry, G. A. Segal, J. Chem. Phys., 43, S130, 1965.
5. J. A. Pople, G. A. Segal, J. Chem. Phys., 43, S136, 1965.
6. J. A. Pople, G. A. Segal, J. Chem. Phys., 44, 3289, 1966.
7. C. C. J. Roothaan, Revs. Mod. Phys., 23, 69, 1951.
8. J. E. Bloor, D. L. Breen, J. Amer. Chem. Soc., 89, 6835, 1967.
9. N. S. Hush, J. R. Yandle, Chem. Phys. Letters, 1, 493, 1967.
10. J. A. Pople, M. Gordon, J. Amer. Chem. Soc., 89, 4253, 1967.
11. R. D. Brown, F. R. Burden, Theor. Chim. Acta, 12, 95, 1968.
12. Ч. Коулсон, Валентность, изд-во «Мир», 1965.
13. Н. М. Геллер, Б. Л. Ерусалимский, Т. П. Зубова, В. Н. Красулина, В. А. Кропачев, С. С. Скороходов, Ю. Е. Эйзнер, Тезисы XVI научной конференции ИВС АН СССР, изд-во «Наука», 1970, стр. 10.
14. L. E. Sutton, Interatomic Distances, Spec. Publ., N 11, The Chem. Soc., London, 1958.
15. R. Daudel, R. Lefebvre, C. Moser, Quantum Chemistry, Intersci. Publ., 1959.

### ELECTRONIC STRUCTURE OF ACTIVE CENTERS SIMILAR TO LINEAR OXONIUM IONS

*Yu. E. Eizner, B. L. Erusalimskii*  
Summary

Electronic structures of cations of  $(\text{CH}_5 = \text{O} - \text{CH}_X)^+$  type ( $X = \text{H}, \text{CH}_3, \text{NH}_2, \text{F}, \text{NO}_2, \text{CN}$ ) which are the models of active centers at cationic polymerization of vinyl ethers and cyclic acetals have been calculated by method MO LCAO SCF. The positive charge of the cation is distributed on MO of  $\pi$ -symmetrical type. The end carbon atom bears about one half of the positive charge practically regardless the nature of the substituent. The order of O — CHX bond in close to two.