

ЛИТЕРАТУРА

1. R. S. Schulz, P. Elzeg, *Chimia*, **13**, 235, 1959.
 2. X. У. Усманов, Ш. Наджимутдинов, Т. Халиков, Высокомолек. соед., **Б13**, 827, 1971.
 3. G. Smets, A. Poort, G. L. Dunkan, *J. Polymer Sci.*, **54**, 65, 1961.
 4. С. А. Ростовцева, Высокомолек. соед., **Б12**, 588, 1970.
 5. F. Lewis, J. Young, *J. Polymer Sci.*, **54**, 411, 1961.
 6. G. H. Stempel, R. P. Gross, R. P. Mariella, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 2299, 1950.
 7. А. А. Берлин, Т. А. Макарова, *Ж. общ. химии*, **21**, 1267, 1951.
-

УДК 541.64 : 539

ОБ ЭЛЕКТРОННОМ СТРОЕНИИ МОЛЕКУЛ КАРБИНА

И. В. Станкевич, О. Б. Томилин

Электронное строение макромолекул карбина исследовалось в ряде работ [1–3]. В [1] методом Паризера – Парра – Попла с использованием циклической модели и некоторого эмпирического уравнения, связывающего длину связи с ее порядком, было показано, что в бесконечной гомоатомной линейной системе должно существовать незначительное альтернирование длин связей. В работе [4], используя эмпирическую зависимость между длиной связи и ее заселенностью по Мулликену, методом Гофмана были рассчитаны молекулы общей формулы C_nH_2 , C_nH_4 , C_n , где $n \leq 17$. Было показано, что влияние концевых групп несущественно скавывается на электронном строении частей этих соединений, удаленных от их концов. Общим для этих работ было проведение самосогласования по длинам связей на основании некоторых эмпирических уравнений. Как было отмечено в [4], такая процедура может приводить к конфигурациям, которые не соответствуют минимуму энергии системы.

Согласно гипотезе, выдвинутой в [5], карбин состоит из макромолекул полинового $H-[C=C-]_n-H$ (I) и кумулевого $H_2C-[=C=C=]_n-CH_2$ (II) типов. Кроме того, в этих соединениях сумма длин соседних C—C-связей приблизительно одинакова и составляет в I — 2,6, в II — 2,58 Å.

При большом числе атомов концевые эффекты не должны заметно скаваться на строении частей молекул, достаточно удаленных от их концов. Поэтому для того, чтобы качественно изучить характер альтернирования длин связей в таких системах *, мы выбрали бесконечную линейную гомоатомную систему, состоящую из атомов углерода, в которой сумма длин двух соседних C—C-связей r_1 и r_2 равна 2,6 Å.

В настоящей работе в валентном приближении обсуждается электронное строение такой модели. В качестве основной энергетической характеристики было выбрано среднее значение $E_{cp}^{(\sigma+\pi)}$ полной энергии σ- и π-электронов, приходящейся на один элементарный фрагмент, который образован двумя атомами углерода. Эта величина определялась как предел (при $n \rightarrow \infty$) отношения полной энергии $E^{(\sigma+\pi)}(n)$ σ- и π-электронов для циклической системы C_{2n} к числу элементарных фрагментов

$$E_{cp}^{(\sigma+\pi)} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{E^{(\sigma+\pi)}(n)}{n} \quad (1)$$

Цель нашей работы — исследование зависимости величины $E_{cp}^{(\sigma+\pi)}$ от

* Подробный анализ причин, приводящих в π-электронном приближении к возникновению альтернирования в длинах связей линейных гомоатомных системах, содержится в [6].

длины r_1 связи между атомами углерода элементарного фрагмента при условии $r_1 + r_2 = 2,6 \text{ \AA}$.

Для расчета мы использовали метод Гофмана. Диагональные элементы H_{ii} матрицы энергии H были выбраны в соответствии с работой [7], где они приняты равными $-21,4 \text{ эв}$ для $2s$ орбитали и $-11,4 \text{ эв}$ для $2p$ орбитали. Для оценки недиагональных элементов H_{ij} использовали приближение Кьюсака * [8]

$$H_{ij} = 0,5(2 - |S_{ij}|)S_{ij}(H_{ii} + H_{jj}),$$

где S_{ij} — интеграл перекрывания соответствующих атомных орбиталей **.

При определении уровней энергии были использованы свойства симметрии рассматриваемой модели. В результате этого для уровней энергии π -электронов были получены явные аналитические выражения $E_1(x)$ (для молекулярных орбиталей, занятых в основном состоянии молекулы) и $E_2(x)$ (для молекулярных орбиталей, вакантных в основном состоянии молекулы). Здесь x вещественный параметр, равный $2\pi/nl$, где l изменяется в пределах $0 \leq l \leq n$. Величину E_{cp}^π вычисляли по формуле

$$E_{cp}^\pi = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{E^\pi(n)}{n} = \frac{2}{\pi} \int_0^{2\pi} E_1(x) dx,$$

где $E^\pi(n)$ — полная энергия π -электронов для циклической системы C_{2n} . Значение интеграла находили с помощью ЭВМ «Наира-С» по стандартной программе «Интеграл».

Определение уровней энергии σ -электронов сводилось к решению задачи на собственные значения вида $(H(x) - \varepsilon S(x))c = 0$, где $H(x)$ и $S(x)$ — матрицы четвертого порядка с комплексными элементами, зависящими аналитическим образом от вещественного параметра x . Обозначим $\varepsilon_j(x)$ ($j = 1-4$) собственные числа этой задачи, расположенные в неубывающем порядке. Тогда $\varepsilon_1(x)$ и $\varepsilon_2(x)$ соответствуют занятым молекулярным орбиталям в основном состоянии молекулы, а $\varepsilon_3(x)$ и $\varepsilon_4(x)$ — вакантным. Величину средней энергии σ -электронов вычисляли по формуле

$$E_{cp}^\sigma = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{E^\sigma(n)}{n} = \frac{2}{\pi} \sum_{j=1}^2 \int_0^{2\pi} \varepsilon_j(x) dx$$

Определение функций $\varepsilon_j(x)$ и последующее их интегрирование проводили на ЭВЦМ БЭСМ-3 по программе, специально составленной для решения этих задач. Расчет проводили для значений r_1 , равных $1,1-1,3 \text{ \AA}$ с шагом $0,01 \text{ \AA}$. При этом величина E_{cp}^π при $r_1 = 1,14 \text{ \AA}$ принимает наименьшее значение, равное $-53,943 \text{ эв}$; при $r_1 = 1,3 \text{ \AA}$, что соответствует выравненным длинам связей, E_{cp}^π достигает своего наибольшего значения ($-53,874 \text{ эв}$). Характер зависимости величины E_{cp}^σ от r_1 оказался совсем иным. При $r_1 = 1,3 \text{ \AA}$ эта функция достигает своего наименьшего значения и возрастает с уменьшением r_1 . Среднее значение полной энергии $E_{cp}^{(\sigma+\pi)}$, являющейся суммой величин E_{cp}^σ и E_{cp}^π , при $r_1 = 1,28 \text{ \AA}$ принимает наименьшее значение, равное $-139,730 \text{ эв}$. При $r_1 = 1,3 \text{ \AA}$ наблюдается слабый локальный максимум ($E_{cp}^{(\sigma+\pi)} = -139,728 \text{ эв}$). Наибольшее значение вели-

* Выбор этой формулы для недиагональных элементов объясняется тем обстоятельством, что в таком приближении для основного состояния молекулы H_2 удается, в отличие от приближения Вольфсберга — Гельмгольца, оценить равновесную конформацию.

** В качестве атомных орбиталей были использованы функции Слейтера.

чины $E_{cp}^{(\sigma+\pi)}$ достигает на рассматриваемом интервале изменения r_1 в точке 1,1 Å, где $E_{cp}^{(\sigma+\pi)} = -139,408 \text{ эв}$.

Из нашего расчета следует, что состояние гомоатомной бесконечной линейной системы с выравненными связями не является устойчивым. Поэтому в основном состоянии системы должно наблюдаться альтернирование длин связей. Величина этого альтернирования, измеряемая как разность длин двух соседних связей, составляет 0,04 Å. Эти выводы полностью соответствуют тем результатам, которые были установлены в π-электронном приближении в работах Лонге – Хиггинаса и Салема [9], Е. М. Шусторовича и Н. А. Попова [1, 2] и др.

Следует отметить, что величина $E_{cp}^{(\sigma+\pi)}$ в интервале 1,26–1,3 Å меняется мало. Разность между наибольшим и наименьшим значениями составляет всего 0,001 эв. Поэтому из нашего расчета следует, что в том случае, когда число атомов углерода в молекуле конечно и не очень велико (~ 500), величина полной энергии в том же интервале не будет заметно меняться. В этом случае на положение минимума энергии могут оказать влияние концевые эффекты и межмолекулярное взаимодействие. С этой точки зрения кажется естественным возможность существования макромолекул, имеющих структуры полинового и кумуленового типов, что соответствует гипотезе, приведенной в [5], о природе макромолекул, образующих этот полимер. Наш вывод носит качественный характер, так как основан на приближенном методе расчета.

Исследование электронного спектра рассматриваемой модели показывает, что спектр состоит из шести полос. Нижние две соответствуют σ-электронам, третья и четвертая — π-электронам; две верхние — σ-электронам. В основном состоянии молекулы нижние полосы полностью заполнены; остальные три — вакантные. При $r_1 = 1,28 \text{ Å}$ в электронном спектре имеется запрещенная зона, ширина которой равна 0,18 эв*.

З а м е ч а н и е. Наряду с оценкой недиагональных элементов по формуле Кьюсака, мы проводили аналогичные расчеты с использованием формулы Вольфсберга — Гельмгольца. Результаты, полученные нами, показывают, что величина $E_{cp}^{(\sigma+\pi)}$ принимает при $r_1 = 1,3 \text{ Å}$ максимальное значение. Локальных минимумов в интервале 1,1–1,3 Å обнаружено не было. Оказалось, что если учесть в этом варианте расчета отталкивания ядер с эффективным зарядом равным двум, то характер изменения величины $E_{cp}^{(\sigma+\pi)}$ от длины r_1 получится таким же, как и в варианте Кьюсака. Положение минимума $E_{cp}^{(\sigma+\pi)}$ совпало с точкой $r_1 = 1,28 \text{ Å}$.

В заключение выражаем благодарность Д. А. Бочвару за обсуждение полученных результатов.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
30 VI 1971

* Ширину запрещенной зоны Δε в π-электронном спектре макромолекулы обычно сопоставляют с энергией активации электропроводности Δε_{акп} соответствующего полимера. Для карбина в соответствии с [1] Δε_{акп} = 0,8–1,0 эв, что значительно больше, чем ширина запрещенной зоны, вычисленная нами. В связи с этим следует отметить, что на значение Δε_{акп} влияет ряд факторов, в частности межмолекулярное взаимодействие и структурные особенности исследуемого образца, которые не могут быть учтены в рамках модели изолированной молекулы. Возможно также, что при выбранных нами значениях параметров не полностью учитываются эффекты межэлектронного взаимодействия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. М. Шусторович, Электронное строение полимерных молекул с кратными связями в основной цепи, «Наука», 1967.
 2. Н. А. Попов, Е. М. Шусторович, Ж. структ. химии, 6, 596, 1965.
 3. Е. М. Попов, Г. А. Коган, Успехи химии, 37, 256, 1968.
 4. R. Hoffmann, Tetrahedron, 22, 521, 1966.
 5. А. М. Сладков, В. И. Касаточкин, Ю. П. Кудрявцев, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 2697.
 6. А. А. Овчинников, И. И. Украинский, Г. Ф. Квенцель, Успехи физ. н., 108, 81, 1972.
 7. R. Hoffmann, J. Chem. Phys., 39, 1397, 1963.
 8. L. C. Cusachs, J. Chem. Phys., 43, 157, 1965.
 9. H. Longuet-Higgins, L. Salem, Proc. Roy. Soc., A251, 172, 1959.
-

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 4-МЕТИЛПЕНТЕНА-1 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА АНАЛИЗА

А. А. Буняят-заде, Л. Г. Авакян, Э. Л. Булатникова

В литературе весьма ограничены сведения о полимеризации 4-метилпентена-1 (МП) [1, 2]. Цель настоящей работы — исследование кинетических закономерностей полимеризации МП на катализитической системе $TiCl_4$ — (изо- C_4H_9)₃Al в *n*-гептане с использованием хроматографического анализа состава реакционной смеси [3, 4]. Исследовали влияние концен-

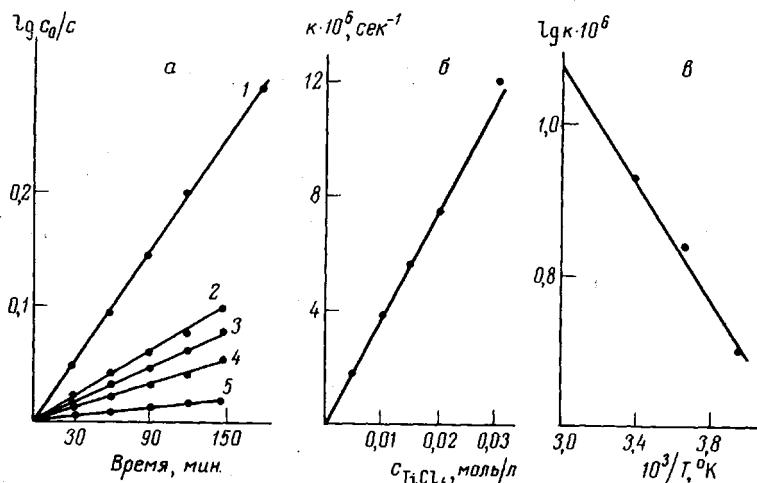


Рис. 1. Зависимости $\lg(c_0/c)$ от времени (а), константы скорости реакции от концентрации $TiCl_4$ (б) и $\lg k$ от обратной температуры (в) при полимеризации МП в *n*-гептане:

а — 50°, концентрация катализатора 0,09 моль/л ($Al : Ti = 3 : 1$); концентрация мономера, моль/л: 1 — 12,4; 2 — 8,9; 3 — 5,3; 4 — 3,5; 5 — 0,08; б — 50°; [МП] = 8,9 и $[(C_4H_9)_3Al] = 0,06$ моль/л; в — [МП] = 8,9, концентрация катализатора 0,09 моль/л ($Al : Ti = 3 : 1$)

трации мономера, температуры и концентрации катализатора на конверсию МП. Порядок реакции по мономеру и по катализатору оказался равным единице (рис. 1, а, б); суммарная энергия активации процесса — 4,35 ккал/моль (рис. 1, в). Среднеквадратичная ошибка воспроизведимости эксперимента по конверсии — 2,4%, а среднеквадратичное отклонение расчетных данных от экспериментальных — $\pm 2,5\%$.