

УДК 541.64

**КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АКТИВНЫХ
ЦЕНТРОВ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОКИСИ ЭТИЛЕНА**

*Берлин П. А., Лебедев В. Л., Багатурьянц А. А.,
Казанский К. С.*

Квантовохимическими методами CNDO/2 и CNDO/BW рассчитаны равновесная геометрия, распределение зарядов и полная энергия анионов $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{O}^-$ при $n=0, 1, 2, 3$ и их ионных пар с Na^+ как моделей активных центров анионной полимеризации окиси этилена. Установлена высокая (до 0,83) и практически не зависящая от n степень локализации заряда на концевом кислороде, а также значительная донорность внутривинильных кислородов. Рассмотрены циклические автосольваты ионных пар ($n=1, 3$), а также комплексы диметоксистана как модели мономерного звена полиэтленоксида с H^+ и Na^+ и показана их выгодность по сравнению с комплексно-несвязанными формами. Полученные результаты согласуются с основными закономерностями анионной полимеризации окиси этилена.

Исследования активных центров ионной полимеризации стали весьма распространенными в последнее время в связи с прогрессирующими возможностями спектроскопии, что позволяет изучать как сами центры, так и формы их равновесного перераспределения непосредственно в полимеризационных системах, где они обычно присутствуют в малых концентрациях.

В ряде случаев, однако, эти возможности не удается реализовать. Типичным примером является анионная полимеризация окиси этилена, где центры существуют в неактивном ассоциированном состоянии вплоть до концентраций 10^{-4} моль/л, что исключает их прямое исследование методами ЯМР или ИК-спектроскопии. В результате сведения о природе и свойствах этих центров получены главным образом из кинетических и кондуктометрических данных [1]. Аналогичная картина характерна и для активных центров анионной полимеризации ряда других гетероциклов, в частности пропиленсульфида.

Как показывают последние работы [2—9], полезным дополнительным источником информации о поведении активных центров может быть квантовая химия, расчетные методы которой постоянно прогрессируют. Большинство выполненных работ касалось, правда, карбанионных [3, 4, 7] и некоторых катионных систем [5, 6, 9].

Настоящая работа посвящена квантовохимическому исследованию активных центров анионной полимеризации окиси этилена как типичного и простейшего из анионно полимеризующихся гетероциклов. В алcoxидных центрах типа RO^- , как было показано ранее [10], заряд сильно локализован на кислороде, что согласовывалось с основными закономерностями полимеризации, но, несомненно, требовало развития.

Основные вопросы данной работы — структуры и характер распределения заряда в оксоалкоxидных анионах типа $\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{O}^-(I)$ с разным числом кислородов в цепи и их ионных пар, а также анализ возможностей взаимодействия цепных кислородов с противоионом путем образования

внутренних сольватов, что постулируется в ряде работ для объяснения зависимости свойств, в частности реакционной способности центров типа I от длины цепи [1, 11, 12].

Все расчеты были выполнены методами МО ЛКАО самосогласованного поля в рамках приближений CNDO/2 [2] и CNDO/BW [13]. Использование двух различных программ было обусловлено отсутствием параметризации для щелочных металлов в методе CNDO/BW. В результате этого все ионные пары и комплексы, содержащие Na^+ , рассчитаны по методу CNDO/2, а остальные модели — по обеим программам.

В расчетах методом CNDO/BW проводилась полная автоматическая оптимизация геометрии рассматриваемых систем. Пространственная структура и полная энергия молекул, получаемые этим методом, наиболее достоверны.

При использовании схемы CNDO/2 оптимальную геометрию находили путем последовательного расчета ряда конфигураций системы при вариации одного или нескольких параметров. В качестве основных размеров, которые были фиксированы при расчетах, выбраны [14]: $r_{\text{C}-\text{O}}=1,43$, $r_{\text{C}-\text{C}}=1,54$ и $r_{\text{C}-\text{H}}=1,09$ Å; расстояние $r_{\text{O}-\text{Na}}$ в большинстве случаев принято равным 2,40 Å на основании значений радиусов. При расчетах спиральных конформаций структур типа I при разных n углы внутреннего вращения приняты равными $64^\circ 58'$ ($\tau_{\text{OC}-\text{CO}}$), $188^\circ 15'$ ($\tau_{\text{CC}-\text{OC}}$), что соответствует спирали 7/2, характерной для ПЭО [15].

Известно, что используемые методы дают разные значения зарядовой плотности и энергии для одних и тех же объектов, что является естественным следствием различий в их параметризации. В связи с этим имели смысл только сопоставления величин, получаемых в рамках одного метода в рядах подобных систем.

Свободные анионы. Результаты расчета распределения электронной плотности для свободных анионов типа I при $R=\text{CH}_3$ и $n=0, 1, 2$ и 3 представлены в табл. 1. Конформация цепи в этих анионах после оптимизации по методу CNDO/BW была промежуточной между плоским зигзагом и спиралью 7/2, а в случае CNDO/2 — задана в форме спирали.

Расчеты показывают, что заряды на концевых атомах кислорода слабо зависят от n , если не считать перехода n от 0 к 1, и, следовательно, изменение свойств такого рода центров с длиной цепи не может быть только результатом изменения степени локализации заряда в силу индукционного эффекта, сопряжения и т. п.

Второе, что следует подчеркнуть в этих результатах — это достаточно высокие значения электронной плотности на внутрицепных кислородах, что делает возможным их эффективное взаимодействие с катионом при образовании ионной пары. Суммарная энергия сольватации катиона несколькими атомами кислорода цепи может вполне компенсировать затраты энергии на изменение конформации, что допускает конкуренцию между концевым и цепными кислородами в сольватной оболочке катиона. Такие возможности рассматриваются ниже.

Ионные пары. Результаты расчета ионных пар тех же анионов с Na^+ — единственным катионом, имеющим параметризацию в методе CNDO/2 — представлены в табл. 2.

В случае CH_3ONa рассчитан ряд структур с вариацией угла CONa , найдены две эквивалентные наиболее выгодные конформации со значениями этого угла 120 и 240° . Эти результаты использованы для расчета остальных ионных пар, где этот угол принят равным 120° .

Полученные результаты позволяют вновь проследить уже отмеченные выше тенденции, а именно слабую зависимость всех зарядов от длины и конкурентноспособность цепных кислородов. Данные по ионным парам дополнительно демонстрируют наличие частичной поляризации, которая несколько понижает степень локализации заряда при переходе от свободного аниона к ионной паре. Этот эффект рассматривается среди прочих как фактор, понижающий реакционную способность анионов при их спариваниях. Однако электростатическая энергия, связывающая ионы в ионной паре, является, несомненно, более серьезным фактором, понижающим реакционную способность ионных пар, особенно в данном случае, где эта энергия, очевидно, велика.

Таблица 1

Распределение электронной плотности в анионах $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{O}^-$
($n=0, 1, 2, 3$)

Структура	Номер атома кислорода *	Электронная плотность			Энергия, эв
		O	CH_2 **	CH_3	
CH_3O^-	1	-0,831	—	-0,169	-521,94
	1	-0,664	—	-0,336	-752,97 ***
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}^-$	1	-0,814	0,093	0,144	-1191,43
	2	-0,515	—	—	—
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}^-$	1	-0,588	-0,091	-0,046	-1720,36 ***
	2	-0,183	—	—	—
$\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}^-$	1	-0,809	0,159	0,220	-1860,32
	2	-0,520	—	—	—
	3	-0,517	—	—	—
$\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{O}^-$	1	-0,811	—	—	Оптимизация не завершена

* Начиная от концевого.

** Средние значения.

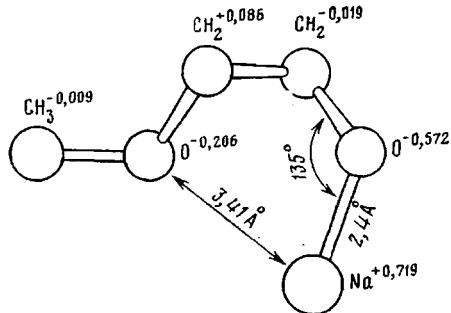
*** Рассчитана по методу CNDO/2, в остальных случаях по методу CNDO/BW.

В целом результаты расчетов активных центров выявляют особенности их строения, хорошо согласующиеся со многими экспериментальными фактами: высокой прочностью алкоксидных ионных пар, их низкой тенденцией к диссоциации и сольватационному разделению противоионов, прочной ассоциацией, низкой реакционной способностью и т. п. Аналогичные тенденции в той или иной мере характерны для полимеризации других гетероциклов [1].

Как известно, в соответствующих виниловых системах заряды сильно делокализованы, что значительно снижает энергию взаимодействия в ионной паре и допускает ее ощущимую диссоциацию, а также активацию сольватирующими добавками [16]. Эти тенденции проявляются и в квантовохимических данных [2, 3, 7].

Циклические сольватные комплексы. Представляло интерес рассмотреть возможности внутрицепных взаимодействий катиона. Структура и распределение заряда в простейшей модели, в которой это взаимодействие возможно, а именно в $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{ONa}$, были определены путем расчета (метод CNDO/2) разных конформаций, отличающихся положением катиона.

Вращение катиона осуществлялось в плоскости, проходящей через оба атома и середину связи C—C, имеющей *гош*-конформацию. Был обнаружен один энергетический минимум, в котором система имеет структуру



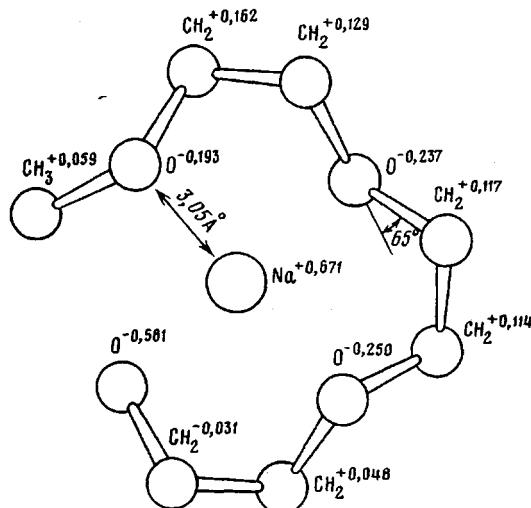
и полную энергию 1724,08 эв. Сопоставление энергий этого комплекса и ионной пары в *транс*-форме (по отношению к Na^+) показывает, что последняя, видимо, вообще не реализуется.

Необходимо отметить, что именно такая структура с двухцентровой координацией катиона была постулирована в ряде работ (см., например, [17]) для объяснения стереохимических особенностей анионной полимеризации замещенных эпоксидов.

При рассмотрении структуры активных центров анионной полимеризации окиси этилена мы исходили из спирали 7/2, характерной для ПЭО. В принципе, существует возможность образования иных конформаций только за счет внутреннего вращения, т. е. без значительных затрат энергии.

Известно, что в спирали 7/2 мономерное звено ПЭО имеет *TGT*-конформацию, причем все *гош*-формы в ней одного знака. Структура с постоянно меняющимся знаком *гош*-конформации, т. е. *TG⁺TG-TTG⁺TG-T*, представляет собой плоский крауноподобный цикл с расстоянием от центра до кислородных атомов равным 2,88 Å. Поскольку при небольшой дополнительной вариации конформационных углов радиус этого цикла может быть приближен к сумме радиусов натрия и кислорода, составляющей около 2,4 Å, становится очевидным, что такая структура является удобной моделью циклического автосольваты. Отметим, что структуры именно такого типа и их комплексы с металлами рассматриваются в работах по проводимости щелочных солей в ПЭО [18].

В связи с этим нами были рассчитаны (методом CNDO/2) циклические структуры молекулы $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_3\text{ONa}$, являющиеся конформерами ее спиральной формы



Результаты расчета представлены в табл. 2. Как видно, циклическая структура на 23,5 эв более стабильна, чем спиральная, очевидно, за счет сильных взаимодействий $\text{O}...\text{Na}^+$.

Вариация положения Na^+ на центральной оси симметрии цикла показывает наличие минимумов на расстоянии $\sim 1 \text{ \AA}$ от плоскости кольца (дополнительный выигрыш в энергии $\sim 1,1 \text{ эв}$), что отражает, видимо, конкуренцию между гибкостью цикла и его взаимодействием с Na^+ . Этот результат согласуется с неэмпирическими расчетами системы 12-краун-4 — Li^+ [19], где это трактуется как несоответствие размеров полости цикла диаметру катиона.

Моделирование циклических сольватных комплексов показывает, таким образом, что проигрыш энергии, обусловленный переходом фрагмента цепи в менее выгодную конформацию, вполне компенсируется энергией координации кислородов. Абсолютные значения энергии внутримолекулярной координации, полученные в рамках метода CNDO/2, очевидно, завышены

Таблица 2

Распределение электронной плотности в ионных парах $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{O}^-\text{Na}^+$, рассчитанное по методу CNDO/2 при $n=0, 1, 2$ и 3

Структура	Номер атома кислорода *	Электронная плотность			Энергия, эв
		O	CH_2^{**}	CH_3	
CH_3ONa $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{ONa}$	1	-0,576 -0,531 -0,175	— -0,023	-0,164 0,016	-756,64 -1717,76
	2	—	—	—	—
$\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{ONa}$	1	-0,534	0,048	0,043	-2684,89
	2	-0,156	—	—	—
	3	-0,161	—	—	—
$\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{ONa}$	1	-0,542	0,036	0,052	-3641,82
	2	-0,159	—	—	—
	3	-0,144	—	—	—
	4	-0,158	—	—	—
$\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{ONa}^{***}$	1	-0,589	0,092	0,063	-3665,29
	2	-0,247	—	—	—
	3	-0,238	—	—	—
	4	-0,190	—	—	—

* Начиная от ионной пары.

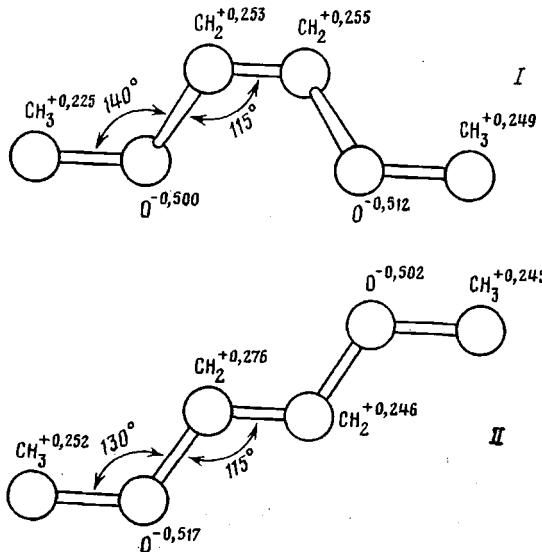
** Средние значения.

*** Циклическая структура (заряды на Na^+ в линейной структуре составляют +0,737, в циклической — +0,643).

из-за погрешностей оптимизации, особенно существенных в случае «больших» систем.

Ранее аналогичные выводы были получены для краунов в работах [19, 20].

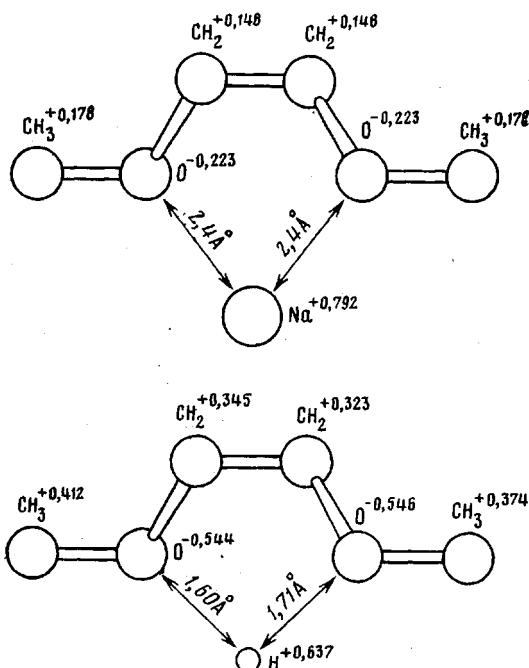
Бидентатные комплексы. Диметоксиэтан (ДМЭ) является удобной моделью мономерного звена ПЭО, на которой могут быть рассмотрены парные взаимодействия кислородов с катионами. Ниже представлены структуры ДМЭ в *транс*- и *гош*-конформациях, рассчитанных по методу CNDO/BW, показаны распределения зарядов и полные энергии системы в этих формах. Углы $\text{OC}-\text{CO}$ в них равны соответственно 180° и 55° , а расстояния $r_{\text{C-C}}=1,57$, $r_{\text{C-O}}=1,30 \text{ \AA}$ в обоих случаях (I — конформация *TGT*, $E_{\text{полн}}=-1370,80 \text{ эв}$; II — *TTT*, $E_{\text{полн}}=-1370,93 \text{ эв}$).



Как видно, обе формы имеют практически равные энергии, что указывает на низкую величину энергии перехода между ними. Экспериментальные методы, в частности ИК-спектроскопия [21], указывают на несколько большую стабильность *гω*-формы ДМЭ, однако это может быть обусловлено возможностью ее стабилизации путем комплексообразования, даже очень слабого.

Нами рассмотрены комплексы ДМЭ с протоном и Na^+ . Во втором случае, где использован метод CNDO/2, оптимизация проводилась вариацией двугранных углов ОС—СО в ДМЭ и, следовательно, расстояния $r_{\text{o}-\text{o}}$ при фиксированном $r_{\text{o}-\text{H}}=2,40 \text{ \AA}$. Таким образом, при конформационных вариациях молекулы ДМЭ оба ее кислорода были в непосредственном вандерваальсовом контакте с Na^+ .

Оптимизированные структуры комплексов ДМЭ с Na^+ (метод CNDO/2) и протоном (метод CNDO/BW) представлены ниже.



Энергии их образования составляют $6,3 \text{ эв}$ ($E_{\text{полн}}=-1377,14 \text{ эв}$) для протона и $4,24 \text{ эв}$ ($E_{\text{полн}}=-1983,51 \text{ эв}$) для Na^+ *.

Структура ДМЭ слабо изменяется при переходе от свободного состояния к комплексу. Наиболее чувствительный параметр — расстояние $r_{\text{o}-\text{o}}$ — равен соответственно $3,02$, $3,01$ и $2,96 \text{ \AA}$ для ДМЭ в *TGT*-конформации, его комплексах с протоном и Na^+ ; в последнем случае конформационный угол уменьшается до 50° за счет дополнительных взаимодействий.

Рассмотрение бидентатных комплексов ДМЭ качественно и количественно подтверждает выгодность таких взаимодействий, что хорошо согласуется со способностью ПЭО эффективно сольватировать щелочные катионы, не раз отмечавшейся в литературе [22, 23]. Наличие больших конформационных возможностей приводит к увеличению этой способности с длиной цепи, что объясняет многие эффекты, характерные для полимери-

* $E_{\text{полн}}$ для ДМЭ в *TGT*-конформации, рассчитанная по методу CNDO/2, составляет $-1987,75 \text{ эв}$.

зации эпоксидов и некоторых других гетероциклов по анионному механизму.

Институт химической
физики АН СССР
Институт органической
химии АН СССР

Поступила в редакцию
21 VI 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. К. С. Казанский. В сб. Итоги науки и техники, серия Химия и технология высокомолекулярных соединений, т. 9, ВИНТИ, 1977.
2. Ю. Е. Эйзнер, Б. Л. Ерусалимский, Электронный аспект реакций полимеризации, «Наука», 1976.
3. Yu. Ye. Eizner, B. L. Erussalimsky, Europ. Polymer J., 12, 59, 1976.
4. J. Kritz, J. Polymer Sci., 10, A-2, 615, 1972.
5. Фратев, Р. Марева, Р. Луджев, Изв. по химии Болгарской АН, 9, 132, 1976.
6. T. Hirano, Sh. Nakayama, T. Tsuruta, Makromolek. Chem., 176, 1897, 1975.
7. S. Miertus, O. Kysel, P. Májek, Macromolecules, 12, 320, 1979.
8. J. Catalán, M. Janez, J. Amer. Chem. Soc., 100, 1398, 1978.
9. Ю. Е. Эйзнер, Б. Л. Ерусалимский, Высокомолек. соед., A12, 1614, 1970.
10. N. S. Baird, Canad. J. Chem., 47, 2306, 1969.
11. К. С. Казанский, Н. В. Птицына, В. К. Казакевич, С. А. Дубровский, П. А. Берлин, С. Г. Эйтелис, Докл. АН СССР, 234, 858, 1977.
12. В. А. Пономаренко, Высокомолек. соед., A19, 1670, 1977.
13. R. J. Boyd, M. A. Whitehead, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, 73.
14. Tables of Interatomic Distances and Configurations of Molecules and Iones, London, 1958.
15. H. Tadokoro, J. Hatani, T. Ioshihara, S. Tahara, S. Murahashi, Makromolek. Chem., 73, 109, 1964.
16. М. Шеарц, Анионная полимеризация, «Мир», 1971, гл. VII.
17. C. C. Price, M. K. Akkapeddi, B. T. DeBona, B. C. Furie, J. Amer. Chem. Soc., 94, 3964, 1972.
18. P. V. Wright, Brit. Polymer J., 7, 319, 1975; C. C. Lee, P. V. Wright, Polymer, 19, 234, 1978.
19. A. Pullman, C. Giessner-Prettre, Yu. A. Kruglyak, Chem. Phys. Letters, 35, 156, 1975.
20. Ю. А. Кругляк, Докл. АН УССР, серия А, 1976, 441.
21. К. К. Калныньш, Г. В. Любимова, Ж. прикл. спектроскопии, 25, 269, 1976.
22. I. M. Panayotov, Ch. B. Tsvetanov, I. V. Berlinova, R. S. Velichkova, Makromolek. Chem., 184, 313, 1970.
23. I. M. Panayotov, D. T. Petrova, Ch. B. Tsvetanov, Makromolek. Chem., 176, 815, 1975.

A QUANTUM-CHEMICAL SIMULATION OF ACTIVE CENTRES OF ANIONIC POLYMERIZATION OF ETHYLENE OXIDE

Berlin P. A., Lebedev V. L., Bagatur'yants A. A., Kazanskii K. S.

Summary

Using the quantum-chemical CNDO/2 and CNDO/BW methods, the equilibrium geometry, charge distribution and total energy of $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{O}^-$ anions at $n=0, 1, 2, 3$ and of their ionic pairs with Na^+ , as some models of active centres of anionic polymerization of ethylene oxide, have been calculated. The high (to 0.83) charge localization degree on the terminal oxygen that was practically independent on n , as well as the considerable donorness of intrachain oxygens, were ascertained. As models of monomeric unit of polyethylene oxide with H^+ and Nd^+ , the cyclic autosolvates of ionic pairs ($n=1, 3$), and also dimethoxyethane were considered and their advantage comparatively with the complexly-non-connected forms was shown. The results obtained are in agreement with the basic regularities of anionic polymerization of ethylene oxide.
