

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. Е. ДЯТКИНА

**ЭНЕРГИЯ РЕЗОНАНСА ОТКРЫТЫХ ЦЕПЕЙ С ГЕТЕРОАТОМАМИ
НА КОНЦЕ ЦЕПИ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 16 VI 1947)

В предыдущей работе (1) мы распространили метод молекулярных орбит на гетероциклические соединения с иминным азотом путем учета: 1) повышенной энергии электрона у гетероатома и 2) повышенной энергии обменного взаимодействия между гетероатомом и атомом углерода. В рамках видоизмененного таким образом метода могут быть рассмотрены также системы с гетероатомом на конце цепи сопряженных связей в таких веществах, как ненасыщенные карбонильные соединения, поскольку отличие гетероатома кислорода от атомов углерода может проявиться в этих соединениях только в оттягивании электронов к кислороду, как к более электроотрицательному атому, т. е. в появлении внутриионизованных структур типа



и в увеличении прочности связи $\text{C}=\text{X}$. Эти два фактора могут быть учтены путем введения параметров δ и γ^* . Но дополнительные внутриионизованные структуры с трехвалентным оксониевым кислородом, т. е. с включением в обмен неподеленной пары электронов кислорода, появиться не могут, так как они несовместимы с четырехвалентностью углерода.

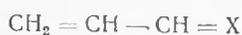
Произведенные расчеты, результаты которых приведены в нижеследующих таблицах, показывают, что характер влияния параметров δ и γ в системах с гетероатомом на конце цепи сопряженных связей существенно отличается от того, что было найдено нами для гетероциклических систем, содержащих гетероатом внутри циклической системы сопряженных связей. Во всех случаях введение параметра γ , учитывающего повышение энергии обменного взаимодействия между атомами С и Х по сравнению с обменной энергией атомов СС, вызывает уменьшение энергии резонанса. С другой стороны, рост параметра δ в первых четырех системах (табл. 1) приводит к увеличению энергии резонанса. Существенно, что в этих случаях параметром δ можно пренебречь только при $\delta=1$ и больших γ . Но если учесть, что для кислорода как δ , так и γ должны быть больше, чем для азота, становится очевидным, что для описания систем с кислородом нельзя ограничиться случаем $\delta=1$, а необходимо рассмотреть ход энергий резонанса при больших δ . Для этих последних значений δ энергия резонанса даже при больших γ должна быть лишь немного

* Аналогичное видоизменение метода молекулярных орбит было недавно использовано Каульсоном (2) для вычисления межатомных расстояний в открытых цепях с гетероатомами. Наши параметры δ и γ обозначены у Каульсона через h и k .

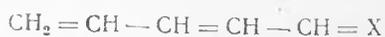
меньше или примерно равна энергии резонанса углеводорода с соответствующей системой сопряженных связей.

Таблица 1

Энергия резонанса (β)



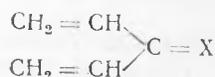
$\gamma \backslash \delta$	0	1	2	3
1	0,47	0,52	0,59	0,68
$\sqrt{2}$	0,41	0,42	0,48	0,54
$\sqrt{3}$	0,38	0,38	0,44	0,48
2	0,32	0,32	0,36	0,44



$\gamma \backslash \delta$	0	1	2	3
1	0,99	1,06	1,18	1,26
$\sqrt{2}$	0,90	0,94	1,04	1,12
$\sqrt{3}$	0,84	0,88	0,94	1,04
2	0,80	0,82	0,88	0,94



$\gamma \backslash \delta$	0	1	2	3
1	2,42	2,50	2,54	2,58
$\sqrt{2}$	2,37	2,40	2,44	2,48
$\sqrt{3}$	2,32	2,34	2,38	2,44
2	2,29	2,30	2,34	2,40



$\gamma \backslash \delta$	0	1	2	3
1	0,90	0,98	1,16	1,24
$\sqrt{2}$	0,77	0,82	0,96	1,06
$\sqrt{3}$	0,68	0,74	0,84	0,92
2	0,63	0,68	0,76	0,84



$\gamma \backslash \delta$	0	1	2	3
1	1,43	1,20	1,14	1,12
$\sqrt{2}$	1,31	1,12	1,04	1,02
$\sqrt{3}$	1,20	1,06	1,00	1,00
2	1,16	1,04	0,98	0,90



$\gamma \backslash \delta$	0	1	2	3
1	0,47	0,34	0,22	0,13
$\sqrt{2}$	0,34	0,28	0,20	0,12
$\sqrt{3}$	0,28	0,26	0,18	0,14
2	0,24	0,23	0,16	0,14



$\gamma \backslash \delta$	0	1	2	3
1	0,99	0,98	1,02	1,06
$\sqrt{2}$	0,82	0,84	0,88	0,94
$\sqrt{3}$	0,76	0,76	0,78	0,88
2	0,63	0,63	0,70	0,72



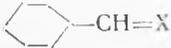
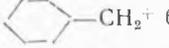
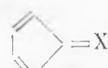
$\gamma \backslash \delta$	0	1	2	3
1	1,92	1,88	1,82	1,84
$\sqrt{2}$	1,60	1,60	1,60	1,64
$\sqrt{3}$	1,44	1,44	1,48	1,54
2	1,26	1,26	1,26	1,26

В циклопентадиеноне  = X и X = CH - CH = X параметр δ вызывает понижение энергии резонанса, так что у системы с гетероатомом энергия резонанса заметно меньше, чем у углеводородов фульвена и бутадиена.

В $X=CH-CH=CH-CH=X$ и $X=\langle \text{бензол} \rangle=X$ параметр δ практически не влияет на энергию резонанса, так что последняя оказывается, в результате действия параметра γ , меньше, чем у соответствующих углеводородов. Это согласуется с тем, что, по опытным данным, энергия резонанса хинона заметно меньше, чем у бензола, тогда как энергия резонанса хинодиметана примерно такая же, как у бензола.

Описанные выше закономерности во влиянии параметра δ можно объяснить, если рассмотреть величины изменения энергии резонанса при переходе от углеводорода к предельному случаю, когда под влиянием повышенного сродства два π -электрона закреплены у гетероатома и остается положительный ион с нелокализованными π -связями. Для этого нужно проанализировать, какие системы π -связей остаются в ионах. Относящиеся сюда данные приведены в табл. 2. Энергии резонанса ионов во всех случаях, кроме оговоренных ниже, равны энергиям резонанса соответствующих радикалов, так как последний электрон в радикалах находится на уровне с нулевой обменной энергией.

Таблица 2

Система	Энергия резонанса углеводорода (β)	Система π -связей при закреплении 2 электронов у гетероатома и число нелокализованных электронов	Энергия резонанса (β) (полная энергия за вычетом энергии электронов в локализованных связях)	Разность
$CH_2=CH-CH=X$	0,47	$ CH_2=CH-CH + 2$	0,83	+0,36
$CH_2=CH-CH=CH-CH=X$	0,99	$(CH_2=CH-CH=CH-CH)^+ 4$	1,46	+0,47
	2,42		2,72	+0,30
$CH_2=CH \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} C=X$ $CH_2=CH \begin{matrix} \diagdown \\ \diagup \end{matrix} C=X$	0,90	$ CH_2=CH \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} C + 4$	1,46	+0,56
	1,48	$ \langle \text{бензол} \rangle + 4$	1,24	-0,24
$X=CH-CH=CH=X$	0,47	При закреплении электронов у обоих гетероатомов	0	-0,47
$X=CH-CH=CH-CH=X$	0,99	При закреплении у обоих гетероатомов	1,24	+0,25
$X=\langle \text{бензол} \rangle=X$	1,92	При закреплении электронов у обоих атомов	2	+0,08

Как видно в большинстве ациклических систем с гетероатомом на конце цепи, положительный ион имеет большую энергию резонанса, чем углеводороды. Это и объясняет повышение энергии резонанса при введении δ и с ростом этого параметра.

В $\langle \text{бензол} \rangle=X$, в отличие от всех предыдущих случаев, энергия резонанса положительного иона, получающегося при закреплении 2 элект-

тронов, у гетероатома меньше, чем у углеводорода. Это связано с тем, что у соответствующего радикала C_5H_5 высший уровень не является нулевым, так что ион имеет меньшую энергию резонанса, чем радикал. Вследствие этих особенностей введение δ приводит к понижению энергии резонанса. В молекулах с двумя гетероатомами предельный случай отвечает системе, получающейся при закреплении 4π -электронов у двух гетероатомов, т. е. положительному иону с двумя зарядами. При этом в $X=CH-CH=X$ положительный ион вообще не имеет делокализованных связей, так что при переходе к предельному случаю теряется вся энергия делокализации и введение δ вызывает уменьшение энергии резонанса. В $X=\langle \text{бензол} \rangle=X$ у иона энер-

Таблица 3

Молекула	τ/α	Энергия резонанса (α)
$CH_2=CH-CH=X$	1	0,23
	1,41	0,19
	2	0,15
$CH_2=CH-CH=CH-CH=X$	1	0,48
	2	0,38
$X=CH-CH=X$	1,41	0,16
	2	0,11
$X=CH-CH=CH-CH=X$	2	0,30
$CH_2=CH \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} C=X$	1	0,45
	2	0,29
	1	0,5
	2	0,41

гия резонанса больше, чем у хинодиметана, но разница очень мала. Поэтому параметр δ практически не влияет на энергию резонанса.

Уменьшение энергии резонанса при введении гетероатома с усиленным обменным взаимодействием с атомом углерода передается и в методе валентных структур. Это видно из табл. 3, в которой приведены значения энергий резонанса для ряда систем с гетероатомами в открытой цепи, вычисленные по методу валентных структур.

Это объясняется тем, что в присутствии гетероатома

структуры типа $CH_2-CH=CH-X$, в которых гетероатом образует только растянутую π -связь, невыгодны и представлены с меньшими весами, чем в соответствующих углеводородах (табл. 4).

$$\psi = c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2$$

Таблица 4

Молекула	τ/α	c_2/c_1	$c_1^2/\Sigma c^2$	$c_2^2/\Sigma c^2$
$CH_2=CH-CH=CH_2$	1	3,36	97,5%	2,5%
$CH_2=CH-CH=X$	2	4,53	95,4%	4,6%
$X=CH-CH=X$	2	6,27	97,5%	2,5%

В заключение автор выражает глубокую благодарность проф. Я. К. Сыркину за постоянное внимание и интерес к работе.

Поступило
16 VI 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. Е. Дяткина, ЖФХ, 21, в. 9 (1947). ² С. А. Coulson, Trans. Farad. Soc., 42, 106 (1946).