

В. П. Фешин, Е. В. Фешина

РАСЧЕТЫ *ab initio* ГЕОМЕТРИЧЕСКОГО
И ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ
МОЛЕКУЛ ТИОФЕНА И 2-ХЛОРТИОФЕНА

На основании результатов расчетов *ab initio* методом RHF/6-31G* проанализированы особенности строения молекул тиофена и 2-хлортиофена.

Частоты ЯКР атомов галогена в замещенных 2-хлор- и 2-бромтиофена значительно выше, чем в соответствующих аналогах галогенбензола, несмотря на практически одинаковую электроотрицательность атомов S и C (sp^2). Обычно это объясняют эффектами сопряжения (см., например, [1, 2]). Анализ экспериментальных данных для большого числа соединений, содержащих группировку Y—C—M или Y—C=M (Y — индикаторный атом), к которым относятся и замещенные 2-галогентиофена, привел к выводу, что механизм неиндукционного влияния атома M на Y в основном один и тот же при любых M и Y: поляризация связи C—Y под действием заряда атома M непосредственно через поле (см., например, [2, 3]).

Для дальнейшего изучения особенностей взаимодействия атомов в группировках Y—C—M и Y—C=M, в частности в тиофене и его производных, а также для установления причины аномально высоких частот ЯКР в замещенных 2-галогентиофена нами рассчитаны *ab initio* тиофен (I) и 2-хлортиофен (II) ограниченным методом Хартри—Фока в расщепленном валентном базисе 6-31G* с полной оптимизацией их геометрии. Расчеты выполнены по программе Gaussian 92 [4]. За начало системы координат выбран атом H₍₁₎ или Cl. Ось Z совпадает со связью H₍₁₎—C₍₂₎ или Cl—C₍₂₎, а ось Y перпендикулярна плоскости молекулы. В используемом базисе каждая валентная *p*-орбиталь атома представлена комбинацией двух орбиталей разных размеров (2*p* и 3*p* для атомов C и 3*p* и 4*p* — для атомов S и Cl).



Согласно результатам оптимизации геометрии, обе молекулы плоские. В них все двугранные углы равны 0 или $180 \pm 0,03^\circ$. Длины соответствующих связей в обеих молекулах практически одинаковы, соответствующие углы между связями различаются незначительно (табл. 1).

$$\nu = (e^2 Q q_{at} / 2h) [(Np_x + Np_y) / 2 - Np_z] (1 + \eta^{2/3})^{1/2} \quad (1)$$

Ранее нами показано, что частоты ЯКР ^{35}Cl (ν) хлорсодержащих молекул, а также параметры асимметрии градиента электрического поля на ядрах ^{35}Cl в них, вычисленные по уравнению (1) и заселенностям 3*p*-составляющих валентных *p*-орбиталей атомов Cl, найденным методом

Таблица 1

Длины связей (d) и углы между ними (α)
в молекулах тиофена I и 2-хлортиофена II

Связь	d , Å		Угол	α , град.	
	I	II		I	II
C—S	1,726	1,729	C(2)—S—C(5)	91,3	90,5
C(2)—C(3)	1,345	1,344	S—C(2)—C(3)	111,8	112,1
C(3)—C(4)	1,437	1,437	C(2)—C(3)—C(4)	112,5	112,9
C(2)—H	1,071	—	H(1)—C(2)—S	120,4	—
C(2)—Cl	—	1,721	Cl—C(2)—S	—	120,6

RHF/6-31G*, согласуются с экспериментальными величинами [2, 5—7]. Это позволяет использовать экспериментальные данные ЯКР ^{35}Cl для контроля корректности квантово-химических расчетов распределения электронной плотности в молекулах. Особенности этих распределений, в свою очередь, предоставляют возможность судить о характере взаимодействия АО в молекулах. Частота ЯКР ^{35}Cl молекулы II, вычисленная по этой методике ($\nu = 36,477$ МГц), близка к экспериментальной ($\nu_{\text{ср}}^{77} = 36,961$ МГц [1]), что указывает на корректность рассчитанных заселенностей валентных p -орбиталей атома Cl в молекуле II. Последнее позволяет понять причину аномально высокой частоты ЯКР ^{35}Cl 2-хлортиофена и его замещенных по сравнению с соответствующими производными хлорбензола.

К сожалению, параметр асимметрии градиента электрического поля на ядрах ^{35}Cl 2-хлортиофена не измерен. Однако его можно оценить по заселенностям $3p$ -составляющих валентных p -орбиталей атома Cl. Он оказался значительно меньше ($\eta = 2,49\%$), чем для большинства замещенных хлорбензола [10].

В табл. 2 представлены рассчитанные методом RHF/6-31G* заселенности валентных p -орбиталей атома Cl в молекуле II и их $3p$ - и $4p$ -составляющих, а также p_y -орбиталей атомов C и S в соединениях I и II.

Таблица 2

Заселенности валентных p -орбиталей атома Cl в молекуле II
и хлорбензоле III, p_y -орбиталей в молекулах I—III ($\sum N_p$)
и их составляющих (2*p*, 3*p* и 4*p*)

Молекула	Орбиталь	Cl			N_{py}				
		N_{px}	N_{py}	N_{pz}	S	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)
I	2 <i>p</i>					0,562	0,544	0,543	0,563
	3 <i>p</i>				1,146	0,519	0,471	0,471	0,520
	4 <i>p</i>				0,595	—	—	—	—
	$\sum N_p$				1,741	1,081	1,015	1,014	1,083
II	2 <i>p</i>					0,613	0,552	0,544	0,566
	3 <i>p</i>	1,320	1,314	0,925	1,163	0,511	0,457	0,466	0,517
	4 <i>p</i>	0,640	0,642	0,172	0,581	—	—	—	—
	$\sum N_p$	1,960	1,956	1,097	1,744	1,124	1,009	1,010	1,083
III [6]	2 <i>p</i>					0,574	0,532	0,514	0,522
	3 <i>p</i>	1,316	1,303	0,946		0,465	0,462	0,462	0,471
	4 <i>p</i>	0,650	0,656	0,191		—	—	—	—
	$\sum N_p$	1,966	1,959	1,137		1,039	0,994	0,976	0,993

Для сравнения приведены аналогичные заселенности для атомов С и Сl в хлорбензоле [6]. Заселенности $3p$ -составляющих p_x - и p_y -орбиталей атома Сl в молекуле II несколько выше, чем в хлорбензоле. В соответствии с уравнением 1 это вносит некоторый вклад в повышение частоты ЯКР ^{35}Cl 2-хлортиофена по сравнению с хлорбензолом. Для полусумм заселенностей указанных составляющих $(N_{p_x} + N_{p_y})/2$ найдены значения 1,317 и 1,310 соответственно. Однако значительно больший вклад в это повышение вносит гораздо меньшая заселенность $3p$ -составляющей p_z -орбитали атома Сl в молекуле II, чем в хлорбензоле. Это согласуется с объяснением наблюдаемого экспериментально соотношения частот ЯКР замещенных 2-галогентиофена и галогенбензола поляризацией их связей С — галоген под действием геминального атома S или С(sp^2). В пользу такого механизма свидетельствуют также заряды на атомах в этих молекулах, рассчитанные методом RHF/6-31G* (табл. 3). Значительный положительный заряд на атоме S в тиофене и его 2-хлорзамещенном поляризует непосредственно через поле геминальные по отношению к нему связи С(2)—С(3), С(4)—С(5), С(2)—Н(1) и С(2)—Сl таким образом, что на соседних с ним атомах С возникает довольно большой отрицательный заряд, на геминальных атомах С — существенно меньший отрицательный, на атоме Сl в соединении II — незначительный положительный, а на атомах Н(1) и Н(4) — наибольший положительный заряд (табл. 3).

Т а б л и ц а 3

Заряды на атомах в молекулах I и II,
рассчитанные методом RHF/6-31G*

Молекула	H(1), Cl	s	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	H(2)	H(3)	H(4)
I	0,232	0,285	-0,411	-0,171	-0,171	-0,411	0,208	0,208	0,232
II	0,035	0,346	-0,337	-0,153	-0,163	-0,420	0,230	0,219	0,241

Суммарные заселенности $(N_{3p} + N_{4p})$ валентных p_x - и p_y -орбиталей атомов Сl в молекулах II и хлорбензола практически одинаковы. Существенно различаются лишь суммарные заселенности их p_z -орбиталей (табл. 2), что указывает на практически одинаковый характер взаимодействия атома Сl с другими атомами в рассматриваемых двух молекулах.

Все атомы С в хлорбензоле, за исключением того, с которым связан атом Сl, имеют некоторый π -электронный дефицит. В молекулах I и II все атомы С электроноизбыточны (табл. 2), причем наибольшим избытком обладают атомы С, непосредственно связанные с атомом S. Это соответствует поляризации геминальных по отношению к последнему π -связей С—С под действием значительного положительного заряда атома S непосредственно через поле. Аналогичная поляризация геминальных π -связей С—С, но в противоположном направлении, обусловлена влиянием отрицательно заряженного атома N в пиридине и его 2- и 3-хлорзамещенных [7].

Учитывая небольшой избыток π -электронной плотности на всех атомах С молекул I и II, который отсутствует в хлорбензоле, можно полагать, что его причиной является участие p_y -орбитали атома S в p, π -сопряжении с π -электронами атомов С тиофенового кольца. С этим согласуется включение в состав связывающих МО в молекулах I (-14,1 эВ) и II (-15,2 эВ) p_y -орбиталей всех атомов С, а также S и Cl (в молекуле II). В то же время эти АО участвуют в образовании ряда других МО, поэтому объяснять некоторый избыток π -электронной плотности на атомах С тиофенового кольца только p, π -сопряжением, по-видимому, не следует.

В молекулах I и II d -орбитали атома S слегка заселены, однако примерно так же, как d -орбитали атомов C. В качестве примера в табл. 4 приведены заселенности d -орбиталей атомов S и C(3), допускающие их сопоставление. Сравнение данных табл. 4 подтверждает вывод (см., например, [8, 9]) о несущественном вкладе d -орбиталей атома S в химические связи тиофена.

Таблица 4

Заселенности d -орбиталей атомов S и C(3) в молекуле I

Атом	d_{xx}	d_{yy}	d_{zz}	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}
S	0,030	0,001	0,033	0,008	0,043	0,016
C(3)	0,034	-0,019	0,019	0,005	0,015	0,007

Авторы выражают искреннюю благодарность Г. С. Белоглазову за помощь в выполнении *ab initio* расчетов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воронков М. Г., Фешин В. П., Чернышев Е. А., Савушкин В. И., Никитин П. А., Котиков В. А. // ДАН. — 1973. — Т. 21. — С. 395.
2. Фешин В. П. Электронные эффекты в органических и элементоорганических молекулах. — Екатеринбург: Изд. УрО РАН, 1997. — 377 с.
3. Feshin V. P., Voronkov M. G. // J. Mol. Struct. — 1982. — Vol. 83. — P. 317.
4. Frisch M. J., Trucks G. W., Head-Gordon M., Gill P. M. W., Wong M. W., Foresman J. B., Johnson B. G., Schlegel H. B., Robb M. A., Replogle E. S., Gomperts R., Andres J. L., Raghavachari K., Binkley J. S., Gonzalez C., Martin R. L., Fox D. J., Defrees D. J., Baker J., Stewart J. J. P., Pople J. A. // Gaussian 92. Revision E. I. Gaussian. Inc. Pittsburgh PA. — 1992.
5. Feshin V. P., Konshin M. Yu. // Z. Naturforsch. — 1996. — Bd 51a. — S. 549.
6. Фешин В. П., Коньшин М. Ю. // ЖОХ. — 1997. — Т. 67. — С. 653.
7. Фешин В. П., Коньшин М. Ю. // Изв. АН. Сер. хим. — 1996. — № 11. — С. 2641.
8. Clark D. T. // Tetrahedron. — 1968. — Vol. 24. — P. 2663.
9. Clark D. T., Armstrong D. R. // J. Chem. Soc. D. — 1970. — N 5. — P. 319.
10. Raman R. V. // J. Mol. Struct. — 1993. — Vol. 345. — P. 31.

Институт технической химии УрО РАН,
Пермь 614000, Россия
e-mail: cheminst@mail.psu.ru

Поступило в редакцию 23.12.97