

Яну Павловичу Страдыню,
выдающемуся ученому и неутомимому труженику науки,
с глубоким уважением и искренней симпатией

Л. И. Беленький, И. Д. Нестеров, Н. Д. Чувылкин

**СРАВНЕНИЕ СПОСОБНОСТЕЙ АТОМОВ АЗОТА, КИСЛОРОДА, СЕРЫ
И СЕЛЕНА К СУЩЕСТВОВАНИЮ В ОНИЕВЫХ СОСТОЯНИЯХ.
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОМЕРНЫХ
МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМ С ДВУМЯ ГЕТЕРОАТОМАМИ**

Методами HF, V3LYP и MP2 в базисе 6-31+G(d) с учётом поправок на энергии нулевых колебаний проведены квантово-химические расчёты энергетических характеристик модельных молекул, содержащих в разных сочетаниях два гетероатома из набора N, O, S и Se, которые находятся в sp^3 - и sp^2 -гибридизованных состояниях. Показано, что стабильность оНИЕВЫХ состояний атома азота существенно выше, чем его аналогов – атомов халькогенов, причем относительная стабильность оНИЕВЫХ состояний последних зависит от их гибридизации. Анализ полученных результатов позволил построить ряды стабильности оНИЕВЫХ производных и интерпретировать особенности позиционной селективности в реакциях электрофильного замещения пятичленных гетероароматических соединений с одним гетероатомом.

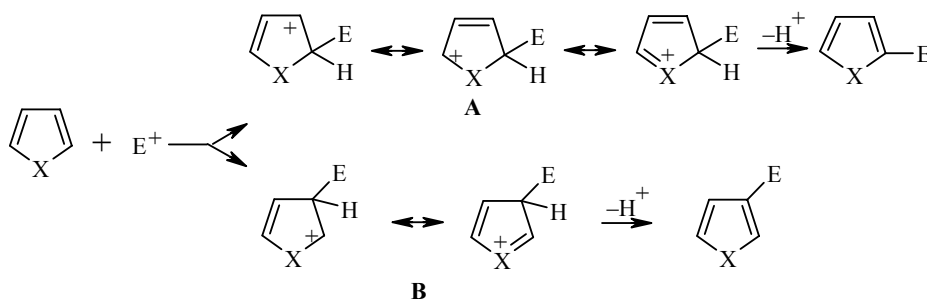
Ключевые слова: квантово-химические расчёты, методы *ab initio* и DFT, модельные системы, оНИЕВЫЕ состояния, реакции электрофильного ароматического замещения.

Различия в реакционной способности (субстратной селективности) и позиционной селективности (α : β -соотношении) в реакциях электрофильного замещения пиррола, фурана и тиофена давно количественно изучены [1]. При этом отсутствует корреляция между рядами субстратной и позиционной селективности: если реакционная способность падает в ряду пиррол >> фуран > тиофен, то α : β -соотношение растёт не в той же последовательности, как можно было ожидать, а в ряду пиррол < тиофен < фуран.

Ранее одним из нас была выдвинута гипотеза, объясняющая причину несоответствия приведенных выше рядов субстратной и позиционной селективности [2, 3]. Суть этой гипотезы сводилась к тому, что образование β -замещенных соединений, протекающее через σ -комплексы типа **B**, в которых в делокализации заряда участвуют только гетероатом и один из атомов α -углерода, должно больше зависеть от способности элементов X к существованию в оНИЕВом состоянии, чем образование α -замещенных,

поскольку в последнем случае делокализация заряда в катионе типа **A** осуществляется с участием всех атомов цикла кроме геминального атома С (схема 1). Такой подход позволил качественно интерпретировать имеющиеся данные об $\alpha:\beta$ -соотношениях как для пятичленных гетероциклов с одним гетероатомом, так и для соответствующих бензанилированных систем. Действительно, при увеличении стабильности ониевых состояний в ряду $O^+ < S^+ < N^+$ позиционная селективность уменьшалась.

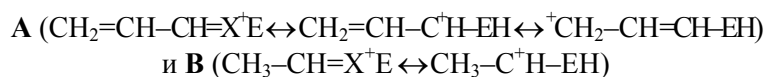
Схема 1



Вместе с тем к началу наших работ, к сожалению, количественных данных о стабильности ониевых состояний элементов было явно недостаточно (см., например, [4]), а последовательность $O^+ < Se^+ \leq S^+ < N^+$, включающая и данные для селена, базировалась на чисто качественных оценках [5–7], которые восходят к пионерской работе Меервейна [8]. Поэтому мы предприняли квантово-химические исследования протонирования моноциклических и соответствующих бензанилированных пятичленных гетероароматических систем с одним гетероатомом. Первые расчеты, проведенные полуэмпирическим методом CNDO/2 [9], дали разности энергий катионов, образующихся при протонировании α - и β -положений ($\Delta E_{\alpha-\beta}$), которые соответствовали имевшимся экспериментальным данным о порядке изменения позиционной селективности: фуран > тиофен > пиррол. Однако предсказанное этими расчетами место селенофена в указанном ряду позиционной селективности между тиофеном и пирролом противоречило полученным позднее результатам [10], показавшим, что $\alpha:\beta$ -соотношение снижается в ряду фуран > > селенофен > тиофен > пиррол.

Учитывая это обстоятельство и наличие ранее опубликованных данных об изменении относительной активности для пятичленных гетероциклов с одним гетероатомом в ряду пиррол >> фуран > селенофен > тиофен [1], мы выполнили [11] квантово-химические расчеты в базе 6-31G в рамках теорий возмущения MP2 и функционала плотности B3LYP с геометрией, предварительно оптимизированной в приближении Хартри–Фока в том же базисе. Результаты этих расчетов согласовывались с отмеченным выше наблюдаемым снижением позиционной селективности в последовательности, которая соответствует изменению относительной стабильности ониевых состояний элементов ($O^+ < Se^+ \leq S^+ < N^+$) и отражает преобладающую роль гетероатомов в стабилизации σ -комплексов, образующихся при β -замещении.

В работе [12] методами HF, B3LYP и MP2 в базисе 6-31+G(d) с учётом поправок на энергии нулевых колебаний проведены квантово-химические расчёты энергетических характеристик молекул пиррола, фурана, тиофена и селенофена, простейших производных N, O, S и Se с sp^3 - и sp^2 -гибридизованными атомами C и гетероатомами, а также продуктов присоединения к указанным молекулам протона, а также других электрофилов (Me^+ , SiH_3^+ , BH_3), которые можно рассматривать как модели σ -комплексов (см. схему 1) типов



Было показано, что величины сродства к электрофилам азотсодержащих систем существенно выше, чем для их аналогов – производных халькогенов, причем относительная стабильность ониевых состояний последних зависит как от гибридизации гетероатомов, так и от природы электрофилов. Анализ полученных результатов позволил построить ряды стабильности ониевых соединений и интерпретировать особенности позиционной селективности в реакциях электрофильного замещения пятичленных гетероароматических соединений с одним гетероатомом.

Метод и обсуждение результатов

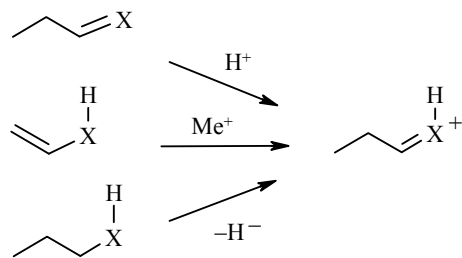
Накопление экспериментальных результатов и данных прецизионных квантово-химических расчетов, включая полученные нами, свидетельствует о том, что последовательность элементов VI группы в приведенном выше ряду может изменяться в зависимости от природы заместителей при ониевом атоме и от гибридизации последнего. Целью настоящей работы является рассмотрение таких эффектов на примерах модельных структур – как простейших, так и отражающих особенности строения пятичленных гетероароматических соединений с одним гетероатомом. Для этого нами проведены квантово-химические расчёты необходимых энергетических характеристик подобранных структур при полной оптимизации их геометрических параметров методами HF, B3LYP и MP2 в базисе 6-31+G(d) с учётом поправок на энергии нулевых колебаний при помощи пакета программ Gaussian 98 [13]. Имея в виду поставленную цель, не следует придавать большого значения тому, что использованные методы применительно к рассматриваемым моделям не всегда дают близкие численные результаты, различия которых ясны из таблиц, а целесообразно сосредоточиться на качественном анализе выявленных этими методами тенденций и закономерностей.

Для оценки склонности атома находиться в состоянии, в котором ему формально приписывается весь положительный заряд, очевидно, нельзя непосредственно сравнивать полные энергии однотипных катионов (комплексов), содержащих различные гетероатомы в сходных положениях

(например, NH_4^+ , H_3O^+ и т. п.). Однако можно сопоставить энергии однотипного образования таких комплексов (например, значения сродства к протону РА простейших соединений – NH_3 , H_2O , H_2S и H_2Se), что

покажет насколько схематично представляемый процесс комплексообразования выгоднее или невыгоднее в случае данного элемента по сравнению с остальными. При этом следует учитывать, что один и тот же комплекс может образоваться различными путями (см., например, схему 2), и это может привести к нескольким наборам энергий образования, несовпадающим результатам сопоставлений внутри различных наборов и неоднозначности выводов даже для отдельно взятого ряда однотипных катионов с разными гетероатомами.

Схема 2



Во избежание этого можно сравнивать не энергии образования разных катионов, а полные энергии изомеров какого-либо одного катиона с более чем одним гетероатомом, причем только один из последних находится в катионном центре. Меняя местами гетероатомы, можем определить, для какого из них и насколько положение в катионном центре данного структурного типа энергетически выгоднее. Именно этим подходом мы воспользовались в первую очередь.

В табл. 1 представлены разности полных энергий $\Delta E_{I,II}^+ = E_{I}^+ - E_{II}^+$, соответствующие парам из двух типов изомеров $X=CH(CH_2)_2CH=YN^+$ и $Y=CH(CH_2)_2CH=XN^+$, $NH-CH_2(CH_2)_2CH_2-YN_2^+$ и $NY-CH_2(CH_2)_2CH_2-XN_2^+$ или $NHCH_2(CH_2)_2CH=YN^+$ и $NYCH_2(CH_2)_2CH=XN^+$, содержащих два разных гетероатома и различающихся их расположением (если значение $\Delta E_{I,II}^+$ отрицательно, то первый изомер в данной паре энергетически выгоднее). Выбор этих модельных структур определялся, с одной стороны, желательной простотой, а с другой – необходимостью изолировать гетероатомы. Поэтому конформации всех структур (в дальнейшем с оптимизированной геометрией) предварительно выбирали близкими к W-образным, и мы не проводили для них исследования конформационной предпочтительности. При этом атомы водорода при двойных связях всюду, где возможно, находились в *анти*-расположении.

Получив для структур, в которых оба гетероатома sp^2 -гибридизованы, ожидаемые данные, свидетельствующие о значительном энергетическом преимуществе катионов с атомом азота в ониевом состоянии по сравнению с соединениями других рассматриваемых элементов (табл. 1), мы уделили основное внимание производным халькогенов. Для халькогенов

Т а б л и ц а 1

Разности полных энергий $\Delta E_{I,II}^+ = E_{I}^+ - E_{II}^+$ изомеров типа I и II, рассчитанные в базе 6-31+G(d) без учёта ($\Delta E_{I,II}^{+1}$) и с учётом ($\Delta E_{I,II}^{+2}$) поправок на энергии нулевых колебаний

Катион	Тип изомера	Метод	$\Delta E_{I,II}^+ 1$, ккал/моль	$\Delta E_{I,II}^+ 2$, ккал/моль	Преимущество
O=CH(CH ₂) ₂ CH=NH ₂ ⁺ HN=CH(CH ₂) ₂ CH=OH ⁺	I	HF	-41.2	-40.6	N ⁺ > O ⁺
	II	B3LYP	-38.7	-38.0	
		MP2	-42.0	-41.2	
S=CH(CH ₂) ₂ CH=NH ₂ ⁺ HN=CH(CH ₂) ₂ CH=SH ⁺	I	HF	-34.0	-31.4	N ⁺ > S ⁺
	II	B3LYP	-30.8	-28.4	
		MP2	-34.2	-31.7	
Se=CH(CH ₂) ₂ CH=NH ₂ ⁺ HN=CH(CH ₂) ₂ CH=SeH ⁺	I	HF	-33.7	-30.4	N ⁺ > Se ⁺
	II	B3LYP	-29.5	-26.7	
		MP2	-34.8	-	
O=CH(CH ₂) ₂ CH=SH ⁺ S=CH(CH ₂) ₂ CH=OH ⁺	I	HF	-6.7	-8.6	S ⁺ > O ⁺
	II	B3LYP	-5.5	-7.0	
		MP2	-6.6	-8.1	
O=CH(CH ₂) ₂ CH=SeH ⁺ Se=CH(CH ₂) ₂ CH=OH ⁺	I	HF	-7.6	-10.6	Se ⁺ > O ⁺
	II	B3LYP	-4.4	-6.8	
		MP2	-5.5	-	
S=CH(CH ₂) ₂ CH=SeH ⁺ Se=CH(CH ₂) ₂ CH=SH ⁺	I	HF	2.8	2.2	Se ⁺ < S ⁺
	II	B3LYP	5.3	5.4	
		MP2	4.0	-	
HOCH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₂ SH ₂ ⁺ HSCH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₂ OH ₂ ⁺	I	HF	-1.5	-2.4	S ⁺ > O ⁺
	II	B3LYP	-4.1	-5.2	
		MP2	-3.0	-4.1	
HOCH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₂ SeH ₂ ⁺ HSeCH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₂ OH ₂ ⁺	I	HF	-3.3	-4.9	Se ⁺ > O ⁺
	II	B3LYP	-7.2	-8.8	
		MP2	-4.1	-	
HSCH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₂ SeH ₂ ⁺ HSeCH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₂ SH ₂ ⁺	I	HF	-1.8	-2.4	Se ⁺ > S ⁺
	II	B3LYP	-3.1	-3.6	
		MP2	-1.0	-	
HOCH ₂ (CH ₂) ₂ CH=SH ⁺ HSCH ₂ (CH ₂) ₂ CH=OH ⁺	I	HF	6.3	6.3	S ⁺ < O ⁺
	II	B3LYP	4.5	4.1	
		MP2	1.4	1.1	
HOCH ₂ (CH ₂) ₂ CH=SeH ⁺ HSeCH ₂ (CH ₂) ₂ CH=OH ⁺	I	HF	9.1	8.9	Se ⁺ < O ⁺
	II	B3LYP	5.4	5.0	
		MP2	4.1	-	
HSCH ₂ (CH ₂) ₂ CH=SeH ⁺ HSeCH ₂ (CH ₂) ₂ CH=SH ⁺	I	HF	2.6	2.6	Se ⁺ < S ⁺
	II	B3LYP	1.2	1.2	
		MP2	2.6	-	

известный из экспериментов ряд $O^+ < Se^+ \leq S^+$ [5–8] согласуется с результатами расчетов только в тех случаях, когда оба гетероатома находятся в одинаковых (либо sp^2 -, либо sp^3 -гибридизованных) состояниях, но не при различной их гибридизации, которой отвечает ряд $Se^+ < S^+ < O^+$. Последнее можно объяснить тем, что перемена местами гетероатомов в модельных структурах типа $HXCH_2(CH_2)_2CH=YN^+$ и $HYCH_2(CH_2)_2CH=XN^+$ приводит не только к потере или приобретению гетероатомами формального заряда, но и к изменению их гибридизации, а это также вносит свой значительный вклад в различие энергий как изомерных катионов, так и изомерных нейтральных карбонильных, тиокарбонильных и селенокарбонильных соединений (см. табл. 1 и 2).

Отметим в этой связи, что в молекулах карбонильных соединений высокой электроотрицательностью атома кислорода обусловлено значительно большее смещение электронной плотности связи С=О на гетероатом, чем в их сернистых и селеновых аналогах. Более того, например, стабилизированный двумя метоксильными группами бис(метокси)метилкарбениевый ион, вообще существует, по данным расчетов *ab initio*, а также рентгеновских фотоэлектронных спектров (XPS), как стабильный карбениевый ион с отрицательным зарядом на атомах кислорода; в случае же бис(метилтио)метилкарбениевого иона имеет место делокализация положительного заряда с участием атома углерода и гетероатомов [14].

Сказанное подтверждается результатами проведенных нами квантово-химических расчетов зарядов на атомах и межатомных расстояний в модельных структурах типов $\text{CH}_2=\text{X}$ и $\text{CH}_2=\text{XH}^+$ (табл. 3). В молекуле формальдегида по сравнению с аналогичными соединениями серы и селена гетероатом несет существенно больший отрицательный заряд, а карбонильный атом углерода – близкий к нулю или даже небольшой положительный заряд, тогда как в молекулах тио- и селеноформальдегида соответствующие атомы имеют отрицательные заряды. В протонированных молекулах атом кислорода по-прежнему несет отрицательный заряд, а атомы серы и селена приобретают положительный заряд. Заметное удлинение связи С–О при протонировании можно рассматривать как проявление увеличения вклада карбокатионной формы $\text{CH}_2-\text{C}^+-\text{OH}$. Для сернистого и селенового аналогов этот эффект выражен существенно слабее.

Т а б л и ц а 2

Разности полных энергий $\Delta E_{\text{I,II}} = E_{\text{I}} - E_{\text{II}}$ изомеров типа I и II, рассчитанные в базисе 6-31+G(d) без учёта ($\Delta E_{\text{I,II}}^1$) и с учётом ($\Delta E_{\text{I,II}}^2$) поправок на энергии нулевых колебаний

Соединение	Тип изомера	Метод	$\Delta E_{\text{I,II}}^1$, ккал/моль	$\Delta E_{\text{I,II}}^2$, ккал/моль	Преимущество
HOCH ₂ (CH ₂) ₂ CH=S HSCH ₂ (CH ₂) ₂ CH=O	I	HF	13.8	15.8	I < II
	II	B3LYP MP2	11.3 8.9	13.1 10.8	
HOCH ₂ (CH ₂) ₂ CH=Se HSeCH ₂ (CH ₂) ₂ CH=O	I	HF	16.2	19.0	I < II
	II	B3LYP MP2	13.1 10.7	15.5 –	
HSCH ₂ (CH ₂) ₂ CH=Se HSeCH ₂ (CH ₂) ₂ CH=S	I	HF	2.5	3.2	I > II
	II	B3LYP MP2	1.8 1.8	2.6 –	
O=CH(CH ₂) ₂ CH=SH ⁺ S=CH(CH ₂) ₂ CH=OH ⁺	I	HF	–6.7	–8.6	S ⁺ > O ⁺
	II	B3LYP MP2	–5.5 –6.6	–7.0 –8.1	

Т а б л и ц а 3

Рассчитанные в базисе 6-31+G(d) заряды на атомах Z и межатомные расстояния d в модельных структурах типов $\text{CH}_2=\text{X}$ и $\text{CH}_2=\text{XH}^+$

X	Метод	CH ₂ =X			CH ₂ =XH ⁺		
		Z _X , e	Z _C , e	d _{XC} , Å	Z _X , e	Z _C , e	d _{XC} , Å
NH	HF	-0.52	-0.18	1.25	-0.61	-0.03	1.26
	B3LYP	-0.43	-0.24	1.27	-0.46	-0.09	1.28
	MP2	-0.52	-0.19	1.28	-0.62	-0.03	1.28
O	HF	-0.39	0.08	1.19	-0.40	0.16	1.23
	B3LYP	-0.30	-0.01	1.21	-0.25	0.06	1.25
	MP2	-0.41	0.08	1.22	-0.41	0.16	1.26
S	HF	-0.13	-0.32	1.60	0.38	-0.24	1.62
	B3LYP	-0.07	-0.37	1.62	0.44	-0.30	1.63
	MP2	-0.14	-0.31	1.62	0.37	-0.24	1.62
Se	HF	-0.11	-0.35	1.72	0.33	-0.23	1.73
	B3LYP	-0.05	-0.38	1.74	0.41	-0.27	1.75
	MP2	-0.11	-0.34	1.75	0.33	-0.22	1.74

Таким образом, согласно сравнительному анализу приведенных в табл. 1 и 2 модельных структур, содержащих sp^2 -гибридизованные атомы O, S и Se, при таком подходе плодотворно сопоставление соединений различного типа. При этом целесообразно выбирать специфические модельные структуры, в которых состояния гетероатомов различаются только отсутствием или наличием на них формального заряда в окружении необходимого числа заместителей. Это обстоятельство уменьшает круг приемлемых объектов и требует использования более подходящих для данной цели, а значит и более громоздких структур, которые могли бы быть предложены в качестве корректных моделей для дальнейшего исследования. Однако уже некоторые даже из тех, казалось бы, довольно простых систем, для которых нами проведены расчеты, на самом деле достаточно сложны с точки зрения доступных компьютерных возможностей. Так, по техническим причинам нам не удалось получить поправки на энергии нулевых колебаний при использовании метода MP2/6-31+G(d) для селеносодержащих молекул.

В то же время те различия в энергиях изомеров, которые приведены в табл. 1, можно соотнести с относительной стабильностью ониевых состояний (модели с одинаковой гибридизацией гетероатомов), т.е. по существу допустимо рассматривать их как разности энергий протонирования соответствующих амбидентных нейтральных оснований по разным гетероатомам. Но при таком допущении несомненно проще, несмотря на необходимость расчетов энергий нейтральных предшественников, вычислять и сопоставлять энергии протонирования молекул гораздо меньшего размера с одним гетероатомом в каждой, как это было сделано в нашей работе [12].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. G. Marino, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **13**, 235 (1971).

2. L. I. Belen'kii, in: *III International Symposium on Furan Chemistry, Coll. of Pap.*, Smolenice, Czechoslovakia, 1979, p.4.
3. Л. И. Белецкий, *ХТС*, 1587 (1980). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **16**, 1195 (1980)].
4. G. Olah, K. K. Laali, Q. Wang, G. K. S. Prakash, *Onium Ions*, J. Wiley, New York etc., 1998, 509 p.
5. H. Meerwein, in: *Houben-Weyl Methoden der organischen Chemie*, 4 Aufl., G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1965, Bd. VI/3, S. 327–365.
6. J. Goerdeler, in: *Houben-Weyl Methoden der organischen Chemie*, 4 Aufl., G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1955, Bd. IX, S. 174–194.
7. H. Reinboldt, in: *Houben-Weyl Methoden der organischen Chemie*, 4 Aufl., G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1955, Bd. IX, S. 917–1209.
8. H. Meerwein, *J. prakt. Chem.* [2], **154**, 98 (1939).
9. Л. И. Белецкий, И. А. Абронин, *ЖОрХ*, **17**, 1129 (1981).
10. D. M. Antonov, L. I. Belen'kii, S. Gronowitz, *J. Heterocycl. Chem.*, **35**, 53 (1995).
11. Л. И. Белецкий, И. А. Суслов, Н. Д. Чувылкин, *ХТС*, 38 (2003). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **39**, 36 (2003)].
12. Л. И. Белецкий, И. Д. Нестеров, Н. Д. Чувылкин, *ХТС*, 1645 (2008).
13. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Barrant, S. S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. S. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Menucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Peterson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malik, A. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. V. Gill, B. Johnson, W. Heng, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, *Gaussian 98, Revision A. 5*, Gaussian Inc., Pittsburgh (PA), 1998.
14. L. Hevesi, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **171**, 57 (2001).

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва 119991
e-mail: libel@ioc.ac.ru

Поступило 03.11.2008