

В. П. Фешин, Л. И. Жижина, Е. В. Фешина

КОНФОРМАЦИОННЫЕ ОСОБЕННОСТИ МОНОХЛОРЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАГИДРОПИРАНА ПО ДАННЫМ РАСЧЕТОВ *ab initio* И ЯКР ^{35}Cl

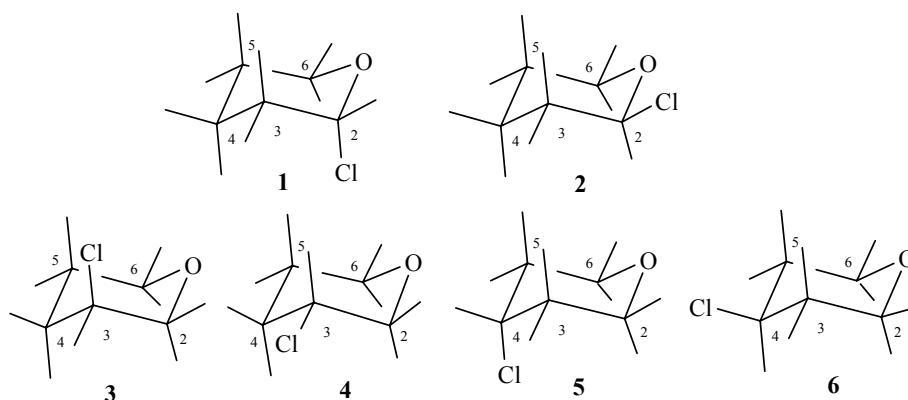
Неэмпирические квантово-химические расчеты 2-, 3- и 4-хлорзамещенных тетрагидропирана методами RHF/6-31G(d) и MP2/6-31G(d) показали, что их конформационная энергия возрастает при переходе от 4- к 3-хлорзамещенному, а при переходе к 2-хлорзамещенному — меняет знак. В каждом из этих изомеров аксиальные связи C–Cl и C–H, находящиеся в геминальном положении по отношению к атому кислорода, длиннее, а электронная плотность на их атомах Cl и H выше, чем на соответствующих экваториальных.

Ключевые слова: хлорзамещенные тетрагидропирана, аксиальные и экваториальные связи, конформационная энергия, расчеты методами RHF/6-31G(d) и MP2/6-31G(d).

Шестичленные насыщенные гетероциклические соединения и их замещенные, как и производные циклогексана, существуют преимущественно в форме *кресла*. Монозамещенные циклогексана с экваториальным положением заместителя энергетически более выгодны, чем с аксиальным. При наличии в кольце атома кислорода порядок стабильности обратный. Это считают одним из проявлений "аномерного эффекта" (например, [1–3]).

Учитывая особенности взаимодействия геминальных атомов Y и M в органических и элементоорганических молекулах, содержащих трехатомную группировку Y–C–M (см., например, [4]), следует полагать, что аксиальное положение заместителя в тетрагидропиране энергетически более выгодно не всегда, а только в том случае, когда заместитель находится в геминальном положении по отношению к атому кислорода. Вдали от последнего заместитель будет предпочитать экваториальное положение, как и в производных циклогексана, поскольку влияние атома кислорода на этот заместитель будет уже не столь существенным. Это предположение легко проверить, выполнив квантово-химические расчеты различных изомеров монозамещенных тетрагидропирана, например хлорзамещенных, что полезно также при изучении природы аномерного эффекта.

Результаты выполненных нами расчетов ограниченным методом Хартри–Фока и с учетом корреляции электронов по теории возмущений Меллера–Плессе второго порядка при использовании расщепленного валентного базиса 6-31G(d) представлены в настоящей статье. При расчетах по программе Gaussian 94W [5] начало системы координат находилось в месте расположения ядра атома Cl, а ось *z* была направлена вдоль связи Cl–C. Полученные результаты сопоставлены с экспериментальными данными метода ЯКР ^{35}Cl [6] и использованы для более глубокой интерпретации последних.



Согласно расчетам, выполненным методами RHF/6-31G(d) и MP2/6-31G(d) с полной оптимизацией геометрии, все молекулы **1–6** имеют форму *кресла*. Полная энергия 2-хлортетрагидропирана с аксиальным атомом Cl (**1**) на 2.5 (RHF) и 2.8 (MP2) ккал/моль ниже, чем с экваториальным (**2**). В расчетах молекул **1** и **2** методом HF/STO-3G с фиксированной их геометрией получена разность их полных энергий 1.2 ккал/моль при одинаковой длине связи C–Cl 1.77 Å в обоих конформерах и 3.7 ккал/моль при длине аксиальной связи C–Cl 1.82 Å [7]. Оптимизированные нами длины связей C–Cl в конформерах **1** и **2** несколько отличаются (табл. 1) от использованных в указанных расчетах. Длины связей O–C(2) и O–C(6) в конформере **1** равны 1.364 и 1.416 Å (RHF) или 1.390 и 1.441 Å (MP2), а в конформере **2** – 1.383 и 1.410 Å (RHF) или 1.411 и 1.436 Å (MP2) соответственно.

В кристаллическом состоянии, когда соединение обычно находится в энергетически наиболее выгодной форме, 2-хлортетрагидропиран также имеет структуру **1**. Это следует из его спектра ЯКР ^{35}Cl при 77 К с частотой 29.939 МГц [6]. К этой величине близка частота ЯКР ^{35}Cl молекулы **1** (28.549 МГц), вычисленная по заселенностям $3p$ -составляющих валентных p -орбиталей атома Cl (табл. 2), найденным из неэмпирического расчета этой молекулы методом RHF/6-31G(d). Вычисленная по этой же методике (см., например, [4, 8]) частота ЯКР ^{35}Cl молекулы **2** (32.225 МГц) значительно выше экспериментальной.

Более низкая частота ЯКР ^{35}Cl молекулы **1**, чем **2**, обусловлена, прежде всего, значительно более высокой заселенностью $3p$ -составляющей валентной p_z -орбитали атома Cl в соединении **1**. Некоторый вклад в понижение частоты ЯКР молекулы **1** вносит также меньшая полусумма заселенностей $3p$ -составляющих валентных p_x - и p_y -орбиталей атома Cl в **1** (1.292 e), чем в **2** (1.305 e). Полная заселенность валентной $p_z(p_\sigma)$ -орбитали атома Cl в молекуле **1** существенно выше, чем в **2**, как и ее $3p$ -составляющей (табл. 2). Экспериментальная частота ЯКР ^{35}Cl 2-хлортетрагидропирана **1** также

Длины связей C–Cl и C(6)–H (d , Å) в молекулах 1–6, заряды на их атомах Cl (q , e),
 аксиальных и экваториальных атомах H (q , e) в связях C(6)–H, рассчитанные методами
 RHF/6-31(d) и MP2/6-31G(d)

Молекула	$d(\text{C}–\text{Cl})$		$q(\text{Cl})$		$d(\text{C}(6)–\text{H}_{\text{ax}})$		$d(\text{C}(6)–\text{H}_{\text{eq}})$		$q(\text{H}_{\text{ax}})$		$q(\text{H}_{\text{eq}})$	
	RHF	MP2	RHF	MP2	RHF	MP2	RHF	MP2	RHF	MP2	RHF	MP2
1	1.840	1.831	–0.155	–0.140	1.084	1.097	1.080	1.092	0.181	0.183	0.187	0.187
2	1.789	1.791	–0.070	–0.063	1.090	1.102	1.080	1.092	0.149	0.151	0.193	0.193
3	1.809	1.796	–0.107	–0.096	1.091	1.103	1.081	1.093	0.139	0.141	0.185	0.186
4	1.802	1.793	–0.102	–0.093	1.090	1.102	1.081	1.093	0.147	0.149	0.185	0.185
5	1.819	1.806	–0.126	–0.117	1.087	1.100	1.082	1.093	0.168	0.172	0.182	0.183
6	1.806	1.797	–0.098	–0.091	1.090	1.103	1.081	1.093	0.146	0.147	0.189	0.190

Заселенности валентных p -орбиталей атомов Cl (ΣNp) их $3p$ - и $4p$ -составляющие в молекулах **1** и **2**, вычисленные методом RHF/6-31G(d)

Молекула	Орбиталь	p_x, e	p_y, e	p_z, e
1	$3p$	1.292	1.292	0.986
	$4p$	0.677	0.678	0.282
	ΣNp	1.969	1.970	1.268
2	$3p$	1.303	1.307	0.959
	$4p$	0.663	0.668	0.221
	ΣNp	1.966	1.975	1.180

ниже, чем хлорциклогексана (32.091 и 31.800 МГц, отношение сигнал/шум = 16 для обоих сигналов), несмотря на то, что в молекуле **1** в геминальном положении по отношению к атому Cl находится электроотрицательный атом кислорода. Такое anomальное влияние атома кислорода на электронную заселенность атома Cl в молекуле **1** обусловлено поляризацией связи C–Cl под действием объемного, сферически несимметричного заряда атома кислорода непосредственно через поле, как и в хлорметилалкиловых эфирах или 2-хлорзамещенном 1,4-диоксана [4, 9, 10]. В последних неподеленные пары электронов атома кислорода направлены по отношению к связи C–Cl практически так же, как и в молекуле **1**, в которой, согласно расчету методом RHF/6-31G(d), двугранный угол C(6)OC(2)Cl составляет -71.5° , а по данным метода MP2/6-31G(d) он равен -69.0° . Рассчитанный этим же методом аналогичный угол в хлорметилметиловом эфире близок к -73.2° [9], а в 2-хлор-1,4-диоксане к -73.5° [10].

Следует заметить, что результаты этих расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными. Так, например, в хлорметилметиловом эфире обсуждаемый угол, определенный методом газовой электронографии, составляет $76 \pm 5^\circ$ [11], а найденный методом микроволновой спектроскопии – $70^\circ 37'$ [12].

Поляризация связи C–Cl в молекуле **1** под действием заряда атома кислорода приводит к увеличению заселенности $p_z(p_\sigma)$ -орбитали атома Cl (табл. 2), его отрицательного заряда и длины этой связи (табл. 1). Таким же образом под действием заряда атома кислорода поляризуются связи C–H этих молекул, находящиеся в геминальном положении по отношению к нему. Аксиальные связи C(6)-H в молекулах **1** и **2** несколько длиннее экваториальных, а заряды на аксиальных атомах водорода этих связей менее положительны, чем на экваториальных (табл. 1). Согласно расчету методом RHF/6-31G(d) с полной оптимизацией геометрии молекулы незамещенного тетрагидропирана, аксиальные связи C(2)-H и C(6)-H (1.091 Å) в нем также длиннее, чем экваториальные (1.082 Å), а

положительные заряды на аксиальных атомах водорода (0.136 e) меньше,

чем на экваториальных (0.175 e). Аксиальные и экваториальные связи C(3)–H и C(5)–H в этой молекуле практически одинаковы (1.087Å), длина аксиальной связи C(4)–H равна 1.089Å, а экваториальной – 1.086Å.

Согласно выполненным методами RHF/6-31G(d) и MP2/6-31G(d) расчетам в 3- и 4-хлортетрагидропиранах более предпочтительно экваториальное положение атома Cl, как и в замещенных циклогексанах. Полная энергия молекулы **4** с экваториальным атомом Cl на 1.8 (RHF) или 1.5 (MP2) ккал/моль, а молекулы **6** на 0.7 (RHF) или 0.6 (MP2) ккал/моль ниже, чем соответствующих изомеров **3** и **5** с аксиальным атомом Cl. Аксиальные связи C–Cl в молекулах **3** и **5** длиннее, чем экваториальные в молекулах **4** и **6** соответственно. Однако разность длин этих связей значительно меньше, чем в случае изомеров **1** и **2** (табл. 1), поскольку увеличение длины аксиальной связи C–Cl в молекуле **1** отчасти обусловлено влиянием на нее атома кислорода непосредственно через поле.

В молекулах **3–6** аксиальные связи C(6)–H также длиннее, чем экваториальные, а заряды на аксиальных атомах водорода в этих связях менее положительные, чем на экваториальных, как и в молекулах **1** и **2** (табл. 1). Аксиальные связи C(3)–H, C(4)–H и C(5)–H в молекулах **1–6** либо несколько длиннее соответствующих экваториальных, либо имеют одинаковую с ними длину.

Полученные данные показывают, что конформационная энергия монохлортетрагидропиранов существенно зависит от положения атома Cl в кольце: она минимальна в 4-хлорзамещенных, существенно возрастает при переходе к 3-хлорзамещенным, а при переходе к 2-хлорзамещенным тетрагидропиранам меняет знак. Характер влияния атома кислорода в этих изомерах на аксиальные связи C–Cl и C–H, находящиеся в геминальном положении по отношению к нему, одинаков. Эти связи длиннее, чем соответствующие экваториальные, а электронные заселенности атомов Cl и H выше.

Авторы выражают искреннюю благодарность И. М. Лазареву за синтез хлорциклогексана, а Г. В. Долгушину за спектр ЯКР ³⁵Cl этого соединения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В. М. Потапов, *Стереохимия*, Химия, Москва, 1976, 696 с.
2. S. Wolfe, M.-H. Whangbo, D. J. Mitchell, *Carbohydr. Res.*, **69**, 1 (1979).
3. I. Tvaroška, T. Bleha, *Chem. Pap.*, **39**, 805 (1985).
4. В. П. Фешин, *Электронные эффекты в органических и элементоорганических молекулах*, УрО РАН, Екатеринбург, 1997, 377 с.
5. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, *GAUSSIAN 94, Revision E. 3*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.
6. Z. Ardalan, E. A. C. Lucken, *Helv. Chim. Acta*, **56**, 1715 (1973).

7. L. Guibe, J. Auge, S. David, O. Eisenstein, *J. Chem. Phys.*, **58**, 5579 (1973).
8. V. P. Feshin, E. V. Feshina, *Z. Naturforsch.*, **55a**, 555 (2000).
9. В. П. Фешин, М. Ю. Коньшин, *Изв. АН, Сер. хим.*, 431 (1997).
10. В. П. Фешин, Е. В. Фешина, *ХГС*, 1485 (1999).
11. П. А. Акишин, А. В. Вилков, Н. П. Соколов, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, **5**, 59 (1960).
12. M. Hayashi, H. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 2701 (1980).

*Институт технической химии УрО РАН,
Пермь 614990, Россия
e-mail: cheminst@mpt.ru*

Поступило в редакцию 05.06.2002
