

В. П. Фешин, Е. В. Фешина

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМОВ
В ХЛОРЗАМЕЩЕННЫХ 1,4-ДИОКСАНА
ПО РЕЗУЛЬТАТАМ РАСЧЕТОВ *AB INITIO*

Выполнены расчеты *ab initio* в расщепленном валентном базисе 6-31G(d) молекул 2-хлор-1,4-диоксана (с аксиальным и экваториальным атомом Cl) и 2,3-дихлор-1,4-диоксана с полной оптимизацией их геометрии. Основной вклад в понижение частот ЯКР аксиальных атомов Cl по сравнению с экваториальными вносит более высокая *pσ*-электронная заселенность первых в этих молекулах. Заселенности орбиталей неподеленных пар электронов аксиальных и экваториальных атомов Cl в них одинаковы. Однако эти орбитали поляризованы различным образом, что также оказывает некоторое влияние на соотношение частот ЯКР данных атомов. Различия в электронных заселенностях аксиальных и экваториальных атомов Cl изученных молекул обусловлены асимметрией электронного распределения в геминальных по отношению к ним атомах Cl, ответственной за различную поляризацию валентных *p*-орбиталей аксиальных и экваториальных атомов Cl.

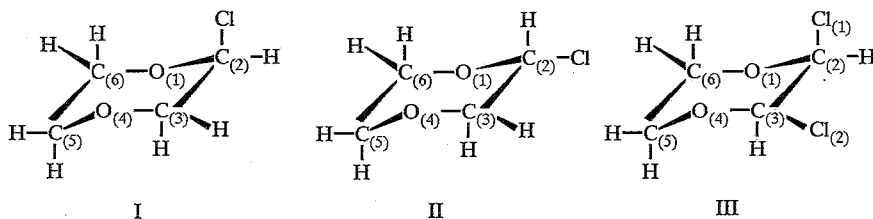
В циклических α -хлорэфирах частоты ЯКР ^{35}Cl для аксиальных атомов Cl приблизительно на 2,5 МГц ниже, чем для экваториальных. Это объяснено сверхсопряжением между неподеленной парой электронов атома O и связью C—Cl или ее антисвязывающей орбиталью (см., например, [1—3]). Таким же образом объясняется «аомерный эффект», большую длину аксиальных связей C—X, чем экваториальных, и т. д. [1, 4, 5]. Такое же взаимодействие предполагается, например, для фторхлорметанов, хлорметилалкиловых эфиров [1—3, 5], частоты ЯКР ^{35}Cl которых значительно ниже, чем следует ожидать на основании электроотрицательностей атомов F, O либо индукционного эффекта этих атомов или включающих их заместителей.

Анализ спектров ЯКР большого числа соединений с нелинейной трехатомной группировкой Y—Z—M (Z = C, Si, Ge, P и др., M = H, C, F, O, Si, Ge, Sn и др.) или Y—Z = M (Z = C, P; M = C, N, O, S и др.) привел к выводу, что влияние M на Y в них не соответствует электроотрицательности и индукционному эффекту атома M или включающего его заместителя. Это неиндукционное влияние обусловлено, в основном, участием во взаимодействии с атомом M *pσ*-электронов атома Y. Изменение *pσ*-электронной заселенности последнего при варьировании M подчиняется единой при любых M и данном Z закономерности: при возрастании электроотрицательности M (электронной плотности на атоме M) указанная заселенность увеличивается и наоборот. Этой закономерности подчиняются соединения, содержащие атом M с неподеленными парами электронов (M = O, N, F и др.), предположительно активными вакантными *d*-орбиталями (M = Si, Ge, Sn, P и др.) или без тех и других (M = H, C). Это исключает объяснение необычных свойств таких соединений *p,σ*- или *p,σ**-сопряжением.

Мы полагаем, что это неиндукционное влияние M на Y сводится в основном к одному и тому же эффекту при любых Y, Z и M: к поляризации связи Z—Y под действием заряда атома M непосредственно через поле (см., например, [5—7]). Такое воздействие не учитывается при оценке индукционных констант заместителей [5, 8]. Его вклад $\Delta\nu$ в частоту ЯКР ^{35}Cl можно оценить по уравнению [9, 10]:

$$\Delta\nu = q \cos \alpha \left(\frac{\partial \nu}{\partial E_z} \right) 4\pi\epsilon \epsilon_0 r^2, \quad (1)$$

где α — угол между осью связи Z—Cl и вектором напряженности электрического поля E , созданного зарядом q атома M, $\partial\nu/\partial E_z$ — величина штарковского сдвига частоты ЯКР (ν), ϵ — электрическая проницаемость, ϵ_0 — электрическая постоянная, r — расстояние между зарядом q и центром электронного облака связи Z—Cl. Исходя из этого единого механизма влияния M на Y и уравнения (1) неодинаковое воздействие атома M = O на атомы Cl, находящиеся в аксиальном и экваториальном положениях в циклических α -хлорэфирах, можно объяснить несколькими факторами. Во-первых, заряд атома M не точечный, а объемный, он не имеет сферической симметрии. Поэтому влияние на геминальный атом Y (или Cl) зависит не только от суммарного заряда атома M, но и от взаимной ориентации M и связи Z—Y (C—Cl). Во-вторых, длины связей и угол фрагментов Cl—C—M с аксиальным и экваториальным атомом Cl в молекуле α -хлорэфира различны. Поэтому величины $\Delta\nu$ для этих фрагментов должны различаться.



Для дальнейшего изучения причины неодинакового влияния атома M = O на аксиальный и экваториальный атомы Cl, находящиеся в геминальном положении к атому O, нами выполнены расчеты *ab initio* 2-хлор-1,4-диоксана с аксиальным (I) и экваториальным (II) атомом Cl, а также 2,3-цис-дихлор-1,4-диоксана (III) ограниченным методом Хартри—Фока в расщепленном валентном базисе 6-31G(d) с полной оптимизацией геометрии молекул. Использована программа Gaussian 94W [11]. Начало системы координат выбрано в точке расположения ядра атома Cl, причем ось Z направлена вдоль связи C—Cl, а ось X находится в плоскости ClCO.

Аналогичные расчеты выполнены для молекулы ClCH₂OCH₃ при различных углах поворота метоксигруппы вокруг связи C—O, а также для производного ClCH₂CH₃ (для сравнения) [12]. Показано, что изменение ориентации метоксигруппы относительно атома Cl влияет на частоту ЯКР ³⁵Cl. Заселенности p_x - и p_y -орбиталей атомов Cl в этих молекулах, а также соответствующих компонент данных орбиталей различаются незначительно. В то же время заселенности p_z ($p\sigma$)-орбитали атома Cl и ее составляющих в первом соединении заметно выше, чем во втором, что и обуславливает более низкую частоту ЯКР ³⁵Cl в первом случае. В обеих молекулах избыток электронной плотности на p_z -орбитали атома Cl близок к ее дефициту на p_z -орбитали соседнего атома C, что согласуется с представлениями о поляризации связи C—Cl в этих молекулах под действием заряда геминального атома O или C (соответственно -0,48 и 0,56) [12].

Согласно выполненным расчетам, полная энергия для структуры I на 0,55 эВ ниже, чем для II, причем аксиальная связь C—Cl в I заметно длиннее, чем экваториальная в II (табл. 1). При переходе от I к II незначительно удлиняется связь O(1)—C(2) и уменьшаются валентные углы O(4)—C(3)—C(2) и C(6)—O(1)—C(2), а также двугранные углы, образованные с участием C(2). Остальные геометрические параметры этих двух конформаций очень близки между собой.

Т а б л и ц а 1

Длины связей (d), валентные (α) и торсионные (β) углы
в молекулах I—III, рассчитанные методом RHF/6-31G*,
и экспериментальные величины

Связь	d , Å			
	I	II	III	Ш _э [13]
C—C _{ax}	1,821	—	1,799	1,819
C—C _{eq}	—	1,782	1,767	1,781
O(1)—C(2)	1,368	1,384	1,373	1,394
C(2)—C(3)	1,522	1,519	1,529	1,528
C(3)—O(4)	1,392	1,400	1,377	1,425
O(4)—C(5)	1,402	1,403	1,411	1,473
C(5)—C(6)	1,515	1,516	1,516	1,513
C(6)—O(1)	1,415	1,411	1,415	1,466

Угол	α , град.		
	I	II	III
C _{ax} —C(2)—O(1)	111,2	—	111,5
C _{eq} —C—C	—	110,4	113,6
O(1)—C(2)—C(3)	111,6	110,4	108,2
O(4)—C(3)—C(2)	111,4	108,7	111,0
C(5)—O(4)—C(3)	112,3	112,5	111,7
C(6)—C(5)—O(4)	109,7	109,5	109,6
C(6)—O(1)—C(2)	115,4	112,1	115,5

Угол	β , град.		
	I	II	III
C _{ax} —C(2)—O(1)—C(6)	73,5	—	69,7
C _{eq} —C—C—O	—	-178,8	-180,4
O(1)—C(2)—C(3)—O(4)	50,3	57,2	56,2
O(2)—C(3)—O(4)—C(5)	-55,9	-58,4	-59,9
C(3)—O(4)—C(5)—C(6)	58,6	58,2	58,1
O(1)—C(6)—C(5)—O(4)	-55,1	-55,4	-52,9

В производном III аксиальная связь C—C1 несколько длиннее, чем экваториальная, и обе они короче соответствующих связей в I и II, а также реальных в III. По экспериментальным данным, связь O(1)—C(2) в III, смежная с аксиальной связью C—C1, несколько короче, чем связь C(3)—O(4), смежная с экваториальной C—C1. Однако это нельзя считать доказательством участия атома O(1) в p, σ -сопряжении со связью C(2)—C(1) или ее антисвязывающей орбиталью, поскольку из-за пространственного их расположения оно исключено. Оптимизированные длины связей O(1)—C(2) и C(3)—C(4), смежных соответственно с аксиальной и экваториальной связями C—C1, в молекуле III практически одинаковы и несколько меньше, чем экспериментальные, причем максимальное расхождение между оптимизированными и экспериментальными величинами составляет 0,06 Å. Учитывая, что экспериментальные длины относятся к кристаллическому веществу [13], а оптимизированные — к индивидуальной молекуле, это расхождение можно считать вполне приемлемым.

Рассчитанные методом RHF/6-31G* заселенности валентных p -орбиталей атомов Cl (ΣNp) и их $3p$ - и $4p$ -составляющие, а также вычисленные по ним частоты ЯКР ^{35}Cl (ν) и параметры асимметрии (η) ГЭП на ядрах ^{35}Cl в молекулах I—III

Молекула	Орбиталь	N_{px} , e	N_{py} , e	N_{pz} , e	ν , МГц	η , %
I	$3p$	1,295	1,303	0,972	30,429	3,98
	$4p$	0,669	0,672	0,261	54,573	0,87
	ΣNp	1,964	1,975	1,233	40,360	2,25
II	$3p$	1,306	1,309	0,957	32,584	1,20
	$4p$	0,659	0,662	0,218	58,946	1,15
	ΣNp	1,965	1,971	1,175	43,429	1,17
III Cl _{ax}	$3p$	1,309	1,309	0,954	32,912	1,31
	$4p$	0,650	0,660	0,236	56,097	1,86
	ΣNp	1,959	1,969	1,190	42,450	1,61
III Cl _{eq}	$3p$	1,306	1,320	0,940	34,842	4,26
	$4p$	0,655	0,649	0,197	60,244	0,26
	ΣNp	1,961	1,969	1,137	45,288	1,79

Нами показано, что *ab initio* вычисляемые частоты ЯКР ^{35}Cl (ν) и параметры асимметрии (η) градиента электрического поля (ГЭП) на ядрах ^{35}Cl , в основном, определяются заселенностями (N) не всей валентной p -оболочки атома Cl, а ее менее диффузной части, относящимися к $3p$ -составляющим в расщепленном валентном базисе 6-31G(d) [5, 12, 14—16], поскольку параметры ЯКР ^{35}Cl , оцененные по этим заселенностям и приводимым ниже уравнениям, обычно близки к экспериментальным:

$$\eta = (e^2 Q q_{at}) / 2h \left[(N_{px} + N_{py}) / 2 - N_{pz} \right] (1 + \eta^{2/3})^{1/2}, \quad (2)$$

$$\nu = \left| 3 (N_{px} - N_{py}) / (2N_{pz} - N_{px} - N_{py}) \right|. \quad (3)$$

В согласии с этим частоты ЯКР ^{35}Cl молекул I и III, вычисленные таким способом (табл. 2), неплохо воспроизводят экспериментальные ($\nu_{77} = 29,908$ и $32,176$ и $34,986$ МГц соответственно [1]), тогда как найденные по полным заселенностям ($N(3p) + N(4p)$) валентных p -орбиталей атомов Cl или их $4p$ -составляющих значительно от них отличаются.

Достигнутое удовлетворительное соответствие между вычисленными и экспериментальными частотами ЯКР ^{35}Cl изученных молекул позволяет заключить, что квантово-химически рассчитанные электронные распределения в них корректны. К сожалению, величины η для обсуждаемых соединений экспериментально не измерены, также как и частота ЯКР ^{35}Cl для II. Однако, учитывая удовлетворительное соответствие между значениями η , оцененными по заселенностям $3p$ -составляющих валентных p -орбиталей атомов Cl и уравнению (3) и экспериментально определенными для целого ряда хлорсодержащих соединений [5, 15], можно полагать, что вычисленные тем же способом величины η для изученных молекул (табл. 2) будут близки экспериментальным.

Анализ заселенностей валентных p -орбиталей и их $3p$ -составляющих в атомах Cl позволяет сделать выводы о характере их взаимодействия с другими атомами молекулы и о причине понижения частоты ЯКР ^{35}Cl в случае аксиальных атомов Cl по сравнению с экваториальными. Заселенности соответствующих орбиталей неподеленных пар электронов

(ΣN_{px} и ΣN_{py}) аксиальных и экваториальных атомов Cl соответственно в молекулах I, II, а также в молекуле III практически одинаковы (табл. 2). В то же время эти орбитали поляризованы по-разному: менее диффузные 3p-составляющие валентных p_x - и p_y -орбиталей аксиальных атом Cl (в молекуле I) менее заселены, чем экваториальных (в молекуле II). Такая поляризация, согласно уравнению (2), вносит некоторый вклад в понижение частоты ЯКР ^{35}Cl аксиальных атомов Cl по сравнению с экваториальными. Соотношение заселенностей более диффузных 4p-составляющих p_x - и p_y -орбиталей аксиальных и экваториальных атомов Cl обратное (табл. 2).

В молекулах I, II и III, заселенности 3p-составляющих $p_z(p\sigma)$ -орбиталей в аксиальных атомах Cl, наоборот, существенно выше, чем в экваториальных. Это и вносит основной вклад в понижение частоты ЯКР. Более высокие заселенности $p\sigma$ -орбиталей аксиальных атомов Cl по сравнению с экваториальными обуславливают и то, что отрицательный заряд на аксиальном атоме Cl в I вдвое больше, чем на экваториальном в II. В молекуле III это различие еще заметнее (табл. 3).

Т а б л и ц а 3

Рассчитанные методом RHF/6-31G* заряды на атомах (q , e)
в молекулах I—III

Молекула	Cl _{ax}	Cl _{eq}	O ₍₁₎	C ₍₂₎	C ₍₃₎	O ₍₄₎	C ₍₅₎	C ₍₆₎
I	-0,120	—	-0,596	0,053	-0,010	-0,608	-0,029	-0,027
II	—	-0,060	-0,599	0,043	-0,002	-0,625	-0,023	-0,031
III	-0,071	-0,014	-0,601	0,062	0,044	-0,585	-0,040	-0,031

Отрицательные заряды на атоме O₍₁₎ в структурах I и II практически одинаковы и несколько меньше, чем на атоме O₍₄₎. В производном III отрицательный заряд на атоме O₍₁₎, находящемся в геминальном положении по отношению к аксиальному атому Cl, несколько больше, чем на атоме O₍₄₎, геминально ориентированном относительно экваториального атома Cl.

Зная геометрию молекулы (табл. 1) и заряды на ее атомах (табл. 3), можно оценить по уравнению (1) вклад в ее частоту ЯКР ^{35}Cl от поляризации связи C—Cl под действием зарядов геминальных атомов O₍₁₎, C₍₃₎ и H, принимая эти заряды точечными. В структурах I и II заряды на атомах O₍₁₎ и C₍₃₎ отрицательные, а на атоме H, связанном с C₍₂₎, — положительные. В соответствии с представлениями о такой поляризации атомы O₍₁₎ и C₍₃₎ должны понижать частоту ЯКР ^{35}Cl геминального атома Cl, а атом H — повышать ее. Расчеты по уравнению (1) показывают, что поляризацией аксиальной связи C—Cl под действием зарядов атомов O₍₁₎, C₍₃₎ и H непосредственно через поле обусловлено понижение частоты ЯКР ^{35}Cl в конформации I на 5,16 МГц, а экваториальной связи в структуре II — на 5,87 МГц.

Следовательно, поляризация связей C—Cl в замещенных I и II под действием зарядов геминальных атомов O₍₁₎, C₍₃₎ и H не может быть причиной более низких частот ЯКР аксиальных атомов Cl по сравнению с экваториальными, если эти заряды считать точечными. Как уже отмечалось, в действительности атомные заряды не являются таковыми. Поэтому при анализе характера влияния геминальных атомов на индикаторный кроме величин атомных зарядов необходимо учитывать особенности их пространственного распределения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ardalen Z., Lucken E. A. C.* // *Helv. chim. acta.* — 1973. — Vol. 56. — P. 1715.
2. *Lucken E. A. C.* // *J. Chem. Soc.* — 1959. — P. 2954.
3. *Guibe L., Auge J., David S., Eisenstein O.* // *J. Chem. Phys.* — 1973. — Vol. 58. — P. 5579.
4. *Tvaroska I., Bleha T.* // *Chem. Zvesti.* — 1985. — Vol. 39. — P. 805.
5. *Фешин В. П.* Электронные эффекты в органических и элементоорганических молекулах. — Екатеринбург, 1997. — 377 с.
6. *Фешин В. П., Воронков М. Г.* // *ДАН.* — 1976. — Т. 229. — С. 398.
7. *Feshin V. P., Voronkov M. G.* // *Org. Magn. Res.* — 1977. — Vol. 9. — P. 665.
8. *Фешин В. П., Воронков М. Г., Романенко Л. С.* // *ДАН.* — 1981. — Т. 256. — С. 1431.
9. *Фешин В. П., Никитин П. А., Воронков М. Г.* // *ДАН.* — 1978. — Т. 238. — С. 1404.
10. *Фешин В. П., Никитин П. А., Воронков М. Г., Кобычев В. Б.* // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук.* — 1979. — Вып. 5. — С. 159.
11. *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., Gonzales 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.*
12. *Фешин В. П., Коншин М. Ю.* // *Изв. АН. Сер. хим.* — 1997. — № 3. — С. 431.
13. *Altona C., Romers C.* // *Acta crystallogr.* — 1963. — Vol. 16. — P. 1225.
14. *Feshin V. P.* // *Main Group Metal Chem.* — 1997. — Vol. 20. — P. 669.
15. *Feshin V. P., Konshin M. Yu.* // *Z. Naturforsch.* — 1996. — Bd 51a. — S. 549.
16. *Feshin V. P., Konshin M. Yu.* // *Magn. Reson. Chem.* — 1996. — Vol. 34. — P. 752.

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

Поступило в редакцию 11.07.98