

Посвящается глубокоуважаемому учителю академику РАН
М. Г. Воронкову в честь его 90-летия

В. П. Фешин*, Е. В. Фешина

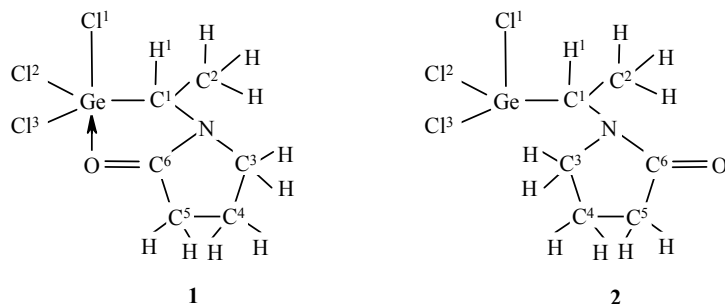
СТЕРЕОЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ
1-(1-ТРИХЛОРГЕРМИЛЭТИЛ)ПИРРОЛИДИН-2-ОНА
ПО РЕЗУЛЬТАТАМ РАСЧЕТОВ *ab initio*

Методами RHF/6-31G(d) и MP2/6-31G(d) изучено стереоэлектронное строение молекулы 1-(1-трихлоргермилэтил)пирролидин-2-она с пентакоординированным атомом Ge и проведено сопоставление с данными рентгеноструктурного анализа. При образовании координационной связи Ge←O в этой молекуле электронная плотность всех атомов координационного полиэдра атома Ge, в том числе атома O, возрастает (особенно аксиального атома Cl), а атомов Ge, N и C карбонильной группы – уменьшается. Установлена различная поляризация всех трёх валентных *p*-орбиталей каждого из атомов Cl этой молекулы. Оценены параметры ядерного квадрупольного резонанса на ядрах ³⁵Cl. Молекула имеет также устойчивую форму, в которой атом Ge тетракоординирован. Полная энергия этой формы на 2.7 ккал/моль выше, чем структуры с пентакоординированным атомом Ge.

Ключевые слова: 1-(1-трихлоргермилэтил)пирролидин-2-он, валентные *p*-орбитали, заселённости *p*-орбиталей, квантовохимические расчёты, координационное взаимодействие, координационный полиэдр атома Ge, методы RHF/6-31(d) и MP2/6-31(d), стереоэлектронное строение.

В органилтрихлоргерманах атом Ge может участвовать во внутри-молекулярном взаимодействии с гетероатомом органического заместителя, увеличивая своё координационное число до пяти, в результате чего замыкается обычно пятичленный цикл. Некоторые из этих соединений изучены методами рентгеноструктурного анализа (РСА) (см., например: [1–3]) и ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) на ядрах ³⁵Cl [3–6]. Стереоэлектронное строение некоторых соединений этого ряда и природа координационной связи в них изучены неэмпирическими методами квантовой химии (см., например: [7–9]).

Продолжая эти исследования, мы изучили методами RHF/6-31G(d) и MP2/6-31G(d) с использованием программы Gaussian 03W [10] стереоэлектронное строение молекулы 1-(1-трихлоргермилэтил)пирролидин-2-она. Эта молекула известна в форме **1** с пентакоординированным атомом Ge и для неё в литературе имеются данные РСА и ЯКР ³⁵Cl, которые можно сопоставить с результатами расчётов. Мы рассчитали изменения электронного распределения в ней при образовании координационной связи Ge←O, оценили частоты ЯКР ³⁵Cl и параметры асимметрии градиента электрического поля (ГЭП) на ядрах ³⁵Cl этой молекулы, рассчитали методом RHF/6-31G(d) структуру с тетракоординированным атомом Ge (конформер **2**). При расчётах за начало системы координат принимали ядро атома ³⁵Cl, параметры ЯКР которого необходимо было определить, причём ось *z* совпадала с направлением соответствующей связи Cl–Ge.



Ранее соединение **1** изучено методом РСА [2], однако приведены были лишь некоторые ее геометрические характеристики. Считается, что координация атома Ge тригонально-бипирамидальная, причём в экваториальных положениях находятся атомы C(1), Cl(2) и Cl(3), а в аксиальных – атомы Cl(1) и O. Расстояние Ge...O составляет 2.140 Å, длина аксиальной связи – 2.253, экваториальных – 2.134–2.138, связи Ge–C(1) – 1.967 Å, угол Cl(1)GeO равен 178.3°, углы между аксиальной и экваториальными связями приблизительно одинаковы [2]. Методами RHF/6-31G(d) и MP2/6-31G(d) мы получили полные структурные данные для молекулы **1**.

Результаты расчётов молекулы **1** обоими квантовохимическими методами с полной оптимизацией ее геометрии (табл. 1), в основном, согласуются с данными РСА. Согласно расчётам, вследствие внутримолекулярного взаимодействия атомов Ge и O, замыкается пятичленный цикл, координационный полиэдр атома Ge имеет тригонально-бипирамидальное строение. Длины экваториальных связей и валентные углы между аксиальной и экваториальными связями Ge–Cl практически одинаковы. Длина связи Ge–C(1) соответствует экспериментальной, длина аксиальной связи Ge–Cl(1) несколько меньше экспериментальной, экваториальные связи Ge–Cl(2) и Ge–Cl(3), а также расстояние Ge...O – длиннее экспериментальных. Валентные углы Cl(1)GeC(1), Cl(1)GeCl(2) и Cl(1)GeCl(3) больше 90°.

Следовательно, атом Ge отклоняется от экваториальной плоскости в сторону аксиального атома Cl(1), т. е. находится в вершине тригональной пирамиды, основанием которой является экваториальная плоскость тригональной бипирамиды. В вершинах последней находятся атомы Cl(1) и O. Сумма валентных углов у атома C(6) равна 360.0°, а у атома N – 359.5°, что согласуется с данными РСА, указывающими на "плоскую координацию связей" этих атомов [2]. Согласно этим данным, оба гетероцикла молекулы **1** плоские и компланарные. Судя по рассчитанным двугранным углам (табл. 1), эти циклы несколько отличаются от плоских, особенно пирролидоновый.

Полученные результаты показывают, что вид молекулы **1** практически одинаков в газообразном и кристаллическом состояниях, однако её геометрические характеристики несколько различаются. Это различие остаётся при расчёте молекулы **1** с фиксированным расстоянием Ge...O 2.14 Å (рентгеноструктурные данные [2]) после оптимизации других геометрических характеристик молекулы.

Длины связей (*d*), валентные (ω) и двугранные (β) углы в молекуле 1

Связь	<i>d</i> , Å		Угол валентный	ω , град		Угол двугранный	β , град	
	RHF	MP2		RHF	MP2		RHF	MP2
Ge–Cl(1)	2.224	2.231	Cl(1)GeC(1)	97.56	95.77	Cl(1)GeC(1)N	165.14	166.33
Ge–Cl(2)	2.149	2.156	Cl(2)GeC(1)	118.80	120.68	Cl(2)GeC(1)N	61.11	63.84
Ge–Cl(3)	2.146	2.158	Cl(3)GeC(1)	119.37	117.84	Cl(3)GeC(1)N	–90.30	–91.54
Ge–C(1)	1.965	1.973	Cl(1)GeCl(2)	98.46	97.69	Cl(1)GeC(1)H(1)	48.28	48.89
C(1)–C(2)	1.533	1.529	Cl(1)GeCl(3)	98.78	97.93	Cl(1)GeC(1)C(2)	–70.31	–71.03
C(1)–N	1.447	1.447	GeC(1)N	109.63	108.17	GeC(1)NC(3)	–171.56	–176.79
N–C(3)	1.456	1.463	GeC(1)C(2)	110.50	109.35	GeC(1)NC(6)	17.27	15.90
C(3)–C(4)	1.540	1.538	GeC(1)H(1)	104.88	105.81	C(1)NC(3)C(4)	171.47	171.97
C(4)–C(5)	1.537	1.535	C(1)NC(3)	125.54	126.40	C(1)NC(6)O	–5.78	–7.22
C(5)–C(6)	1.505	1.505	C(1)NC(6)	120.15	119.42	C(1)NC(6)C(5)	173.85	171.82
C(6)–N	1.330	1.344	NC(3)C(4)	102.70	101.98	NC(3)C(4)C(5)	24.35	28.27
C(6)=O	1.217	1.253	NC(6)O	122.32	122.35	C(3)C(4)C(5)C(6)	–23.51	–26.86
Ge...O	2.308	2.221	NC(6)C(5)	109.77	109.55	NC(6)C(5)C(4)	14.31	15.64
			C(5)C(6)O	127.91	128.09			
			C(3)C(4)C(5)	104.24	104.13			
			C(3)NC(6)	113.79	113.11			
			C(4)C(5)C(6)	103.05	102.64			

Согласно расчёту методом RHF/6-31G(d), молекула 1-(1-трихлоргермилэтил)пирролидин-2-она имеет другую устойчивую форму **2**, для которой мнимые частоты валентных колебаний отсутствуют, атом Ge тетракоординирован, двугранный угол GeC(1)NC(6) составляет 111.67°, расстояние между атомами Ge и O (4.135 Å) значительно больше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов этих атомов, связь C=O (1.196 Å) заметно короче, чем в форме **1**. По-видимому, уменьшение длины этой связи обусловлено смещением в ней электронной плотности к атому O под влиянием положительного заряда атома Ge. Полная энергия формы **2** с учётом энергии нулевых колебаний на 2.7 ккал/моль выше, чем формы **1**.

Ранее (см., например: [11–13]) нами получено удовлетворительное сходство экспериментальных частот ЯКР ^{35}Cl (ν) с соответствующими частотами, вычисленными по уравнению (1), используя рассчитанные методом RHF/6-31G(d) значения заселённости менее диффузных $3p$ -составляющих валентных p -орбиталей атомов Cl в органических и элементоорганических молекулах, содержащих связи Cl–M (M = C, Si, P, As). Использование при оценке частот ЯКР ^{35}Cl результатов квантовохимических расчётов методами более высокого уровня, например MP2/6-31G(d), не улучшает сходство вычисленных параметров ЯКР с экспериментальными [14]. Для ряда органических молекул, содержащих связь C–Cl, получено также удовлетворительное соответствие между экспери-

ментальными параметрами асимметрии (η) градиента электрического поля (ГЭП) на ядрах ^{35}Cl и вычисленными по этим $3p$ -составляющим и уравнению (2).

$$v = (e^2 Q q_{\text{ат}} / 2h [-N_z + (N_x + N_y) / 2] (1 + \eta^2 / 3))^{1/2} \quad (1)$$

$$\eta = \left| 3(N_x - N_y) / (2N_z - N_x - N_y) \right| \quad (2)$$

Здесь $e^2 Q q_{\text{ат}}$ – атомная константа квадрупольного взаимодействия; h – постоянная Планка; N_x , N_y и N_z – заселённости $3p$ -составляющих валентных p_x -, p_y - и p_z -орбиталей индикаторного атома Cl соответственно. Значение $e^2 Q q_{\text{ат}} / 2h$ найдено по экспериментальной частоте ЯКР молекулы Cl_2 при 77 К и заселённостям $3p$ -составляющих валентных p -орбиталей атомов Cl этой молекулы, рассчитанным соответствующим методом [11–13].

По этим уравнениям и заселённостям $3p$ -составляющих валентных p -орбиталей атомов Cl вычислены частоты ЯКР ^{35}Cl и параметры асимметрии ГЭП на ядрах ^{35}Cl молекулы **1** (табл. 2). К сожалению, экспериментально последние не измерены. Параметры ЯКР, вычисленные обоими методами, близки между собой и характерны для органилтрихлоргерманов тригонально-бипирамидального строения (см., например: [3–6]). Соотношение вычисленных параметров асимметрии аксиальных и экваториальных атомов Cl и их значения соответствуют таковым для атомов Cl в других молекулах тригонально-бипирамидального строения (см., например: [15–17]). В них аксиальный атом Cl имеет симметрию электронного распределения близкую к аксиальной, и, следовательно, параметр асимметрии близкий к нулю. Экваториальные атомы Cl имеют симметрию, значительно отличающуюся от аксиальной.

Таблица 2

Заселённости валентных p -орбиталей атомов хлора (ΣNp) и их $3p$ -составляющих ($N3p$) в молекуле **1, а также вычисленные по $3p$ -составляющим частоты ЯКР ^{35}Cl (ν) и параметры асимметрии (η) ГЭП на ядрах ^{35}Cl**

Атом	Заселённость	N_x	N_y	N_z	ν , МГц	η , %
RHF						
Cl(1)	$N3p$	1.261	1.264	1.052	19.598	2.13
	ΣNp	1.940	1.938	1.481	–	–
Cl(2)	$N3p$	1.264	1.294	1.021	24.139	17.44
	ΣNp	1.923	1.938	1.416	–	–
Cl(3)	$N3p$	1.265	1.294	1.019	24.363	16.70
	ΣNp	1.924	1.937	1.420	–	–
MP2						
Cl(1)	$N3p$	1.260	1.263	1.054	19.015	2.17
	ΣNp	1.942	1.939	1.487	–	–
Cl(2)	$N3p$	1.261	1.296	1.020	24.011	20.31
	ΣNp	1.923	1.941	1.416	–	–
Cl(3)	$N3p$	1.263	1.295	1.020	24.003	18.53
	ΣNp	1.925	1.940	1.429	–	–

Зависимость зарядов* атомов в молекулах 1 и 2 от расстояния Ge...O

Атом	Расстояние Ge...O, Å					
	Молекула 1					Молекула 2
	2.14	2.221	2.5	3.0	3.5	4.135
Cl(1)	-0.334	-0.312	-0.252	-0.247	-0.226	-0.200
Cl(2)	-0.235	-0.226	-0.219	-0.229	-0.222	-0.234
Cl(3)	-0.244	-0.234	-0.224	-0.195	-0.188	-0.210
C(1)	-0.159	-0.149	-0.142	-0.134	-0.127	-0.146
Ge	0.786	0.772	0.758	0.695	0.650	0.652
O	-0.679	-0.667	-0.652	-0.626	-0.612	-0.609
N	-0.659	-0.667	-0.673	-0.676	-0.685	-0.686
C(6)	0.844	0.830	0.816	0.788	0.788	0.781
C(2)	-0.506	-0.508	-0.508	-0.496	-0.498	-0.500
C(3)	-0.093	-0.092	-0.092	-0.095	-0.100	-0.105
C(4)	-0.371	-0.368	-0.364	-0.359	-0.357	-0.361
C(5)	-0.430	-0.431	-0.432	-0.436	-0.437	-0.434
H(1)	0.226	0.224	0.222	0.223	0.223	0.274

* Рассчитаны методом RHF/6-31G(d).

Электронные заселённости орбиталей неподелённых пар электронов (p_x - и p_y -орбиталей) и $p_\sigma(p_z)$ -орбитали аксиального и экваториальных атомов Cl в молекуле **1** существенно различаются (табл. 2). Так, согласно расчётам обоими методами, полная заселённость p_x -орбитали аксиального атома Cl значительно выше, чем экваториальных, тогда как заселённости $3p$ -составляющих этих орбиталей аксиального и экваториальных атомов Cl практически одинаковы. Наоборот, полные заселённости p_y -орбиталей всех трёх атомов Cl практически одинаковы, тогда как заселённости $3p$ -составляющих этих орбиталей аксиального атома Cl значительно ниже, чем экваториальных. Полная заселённость валентной $p_z(p_\sigma)$ -орбитали аксиального атома Cl и её $3p$ -составляющей существенно выше, чем экваториальных. Это свидетельствует о различной поляризации всех трёх валентных p -орбиталей каждого из атомов Cl.

Для изучения перераспределения электронной плотности в молекуле **1** при изменении расстояния между координационными центрами (Ge и O) выполнены расчёты этой молекулы при фиксированных значениях расстояния Ge...O и оптимизации остальных её геометрических параметров. Это расстояние варьировали от 2.14 (установлено методом РСА), до 3.5 Å, т. е. до значения, которое приблизительно равно сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов Ge и O [1, 2] и при котором координационное взаимодействие практически отсутствует. Анализ рассчитанных зарядов атомов в этой молекуле показывает (табл. 3), что при уменьшении расстояния Ge...O отрицательные заряды атомов координационного германиевого полиэдра, в том числе атома O, возрастают, особенно аксиального атома Cl. При этом возрастают положительные заряды атомов Ge и C(6), уменьшается отрицательный заряд атома N. Заряды атомов H(1), C(2)–C(5) изменяются незначительно.

Таким образом, при образовании координационной связи Ge←O, периферийные атомы Н и С молекулы **1** участвуют в перераспределении её электронной плотности в значительно меньшей степени, чем атомы Ge, N и С(6). Такие же изменения электронного распределения происходят при переходе от структуры **2** с тетракоординированным атомом Ge к энергетически более выгодной форме **1** с пентакоординированным атомом Ge (табл. 3). При внутримолекулярном взаимодействии атомов Ge и O в молекуле **1** происходит повышение электронной плотности атома O и понижение её на атоме Ge, что не подтверждает представления об образовании координационной связи в соединениях элементов IVA группы в результате перехода неподелённой пары электронов гетероатома органического заместителя на вакантные *d*-орбитали атомов этих элементов. В тригонально-бипирамидальной структуре **1** валентные *p_x*-, *p_y*- и *p_z*-орбитали каждого из атомов Cl имеют различную поляризацию.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ проекта 10-03-00131а), а также программы фундаментальных исследований, выполняемых совместно с организациями СО и ДВО РАН, "Изучение стереоэлектронного строения соединений элементов IVA и VA групп таблицы Д. И. Менделеева в их различном агрегатном состоянии".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Т. К. Гар, Н. А. Викторов, В. Ф. Миронов, С. Н. Гуркова, А. И. Гусев, Д. А. Иващенко, В. С. Никитин, Н. В. Алексеев, В. П. Фешин, *ЖОХ*, **52**, 1593 (1982).
2. С. Н. Гуркова, А. И. Гусев, Н. В. Алексеев, Т. К. Гар, Н. А. Викторов, *ЖСХ*, **25**, 170 (1984).
3. В. П. Фешин, П. А. Никитин, М. Г. Воронков, Т. К. Гар, Н. А. Викторов, С. Н. Гуркова, А. И. Гусев, В. И. Ширяев, *ЖОХ*, **54**, 646 (1984).
4. В. П. Фешин, П. А. Никитин, М. Г. Воронков, Т. К. Гар, Н. А. Викторов, С. Н. Гуркова, А. И. Гусев, *Докл. АН СССР*, **274**, 665 (1984).
5. В. П. Фешин, П. А. Никитин, Т. К. Гар, О. А. Домброва, Н. А. Викторов, *Теорет. и эксперим. химия*, 381 (1989).
6. V. P. Feshin, G. A. Polygalova, *J. Organomet. Chem.*, **409**, 1 (1991).
7. V. P. Feshin, E. V. Feshina, *Main Group Met. Chem.*, **22**, 351 (1999).
8. В. П. Фешин, Е. В. Фешина, *ЖОХ*, **80**, 1976 (2010).
9. В. П. Фешин, Е. В. Фешина, *ЖОХ*, **81**, 230 (2011).
10. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara,

- M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, *Gaussian 03. Revision D.01*. Gaussian, Inc., Wallingford, CT (2004).
11. V. P. Feshin, E. V. Feshina, *Z. Naturforsch.*, **55a**, 555 (2000).
 12. В. П. Фешин, *Электронные эффекты в органических и элементоорганических молекулах*, УрО РАН, Екатеринбург, 1997.
 13. В. П. Фешин, *Геминальное взаимодействие в органической и элементоорганической химии*, УрО РАН, Екатеринбург, 2009.
 14. D. V. Schlyarnikov, V. P. Feshin, *Z. Naturforsch.*, **57a**, 974 (2002).
 15. В. П. Фешин, Г. В. Долгушин, М. Г. Воронков, Б. В. Тимохин, В. К. Дмитриев, В. И. Дмитриев, В. Н. Венгельникова, Ю. Е. Сапожников, Я. Б. Ясман, *Докл. АН СССР*, **261**, 436 (1981).
 16. В. П. Фешин, Г. В. Долгушин, И. М. Лазарев, Ю. Е. Сапожников, Я. Б. Ясман, М. Г. Воронков, *Докл. АН СССР*, **300**, 1181 (1988).
 17. Ю. А. Буслаев, Э. А. Кравченко, В. Г. Моргунов, М. Ю. Бурцев, В. П. Фешин, Г. В. Долгушин, И. М. Лазарев, М. Г. Воронков, *Докл. АН СССР*, **301**, 1408 (1988).

*Институт технической химии УрО РАН,
ул. акад. Королева, 3, Пермь 614013, Россия
e-mail: itch-uro-ran@yandex.ru*

Поступило 7.05.2011