

В. П. Фешин, Е. В. Фешина

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМОВ В МОЛЕКУЛАХ
ФУРАНА, ПИРРОЛА И ИХ 2-ХЛОРЗАМЕЩЕННЫХ
ПО РЕЗУЛЬТАТАМ РАСЧЕТОВ *AB INITIO*

Результаты работ *ab initio* методом RHF/6-31G(d) молекул фурана, пиррола и их 2-хлорзамещенных с полной оптимизацией геометрии показывают, что неподеленные пары электронов их гетероатомов делокализуются не только в π -системе гетероцикла. Участие этих пар в формировании связывающих и других МО не позволяют говорить о существенной роли p, π -сопряжения в распределении электронной плотности в молекулах и его влиянии на свойства соединений. По результатам расчетов *ab initio* оценены параметры ЯКР ^{35}Cl 2-хлорзамещенных молекул.

В соответствии с представлениями о поляризации связи C—Cl в группировке Cl—C—M или Cl—C=M под действием заряда атома M непосредственно через поле более электроотрицательный (более отрицательно заряженный) атом M повышает $p\sigma$ -электронную плотность на атоме Cl, а менее электроотрицательный (менее отрицательно заряженный) — понижает ее (см., например, [1]). В соответствии с этой закономерностью находятся частоты ЯКР ^{35}Cl соединений, содержащих такие группировки. Например, частоты ЯКР ^{35}Cl в производных ряда ClCH₂OR (M=O), атом O которых имеет значительный отрицательный заряд, существенно ниже, чем в хлористых алкилах (M=C), а в соединениях ряда ClCH₂MXX'X'' (M=Si, Ge, Sn) — выше, чем в органических аналогах, вследствие высокого положительного заряда атома M в элементоорганических молекулах. Частоты ЯКР ^{35}Cl хлорангидридов карбоновых кислот RCOCl (M=O) гораздо ниже, чем соответствующих соединений ряда RCl (M=C). Частота ЯКР 2-хлорпиридина (M=N) значительно ниже, чем 3- и 4-хлорпиридина и хлорбензола (M=C), а 2-хлортиофена (M=S), наоборот, выше, чем хлорбензола и т. д. (см., например, [1]).

Неиндукционное влияние гетероатома M на $p\sigma$ -электронную плотность атома Cl подтверждают расчеты *ab initio* молекул, содержащих группировки Cl—C—M и Cl—C=M [1—4]. Частоты ЯКР ^{35}Cl большого числа хлорсодержащих органических и элементоорганических соединений (в том числе и упомянутых выше), вычисленные по заселенности $3p$ -составляющих валентных p -орбиталей атомов Cl (уравнение (1)), полученных методом RHF/6-31G(d), обычно близки к экспериментальным и удовлетворительно коррелируют с ними (уравнение (2)) [1, 6].

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

$$\nu_{\text{B}}(N_{3p}) = 1,028(\pm 0,041)\nu_{\text{э}} - 1,155(\pm 1,334), \quad r = 0,996, \quad n = 23. \quad (2)$$

Аналогичные соответствие и корреляция наблюдаются для параметров асимметрии (η) градиента электрического поля (ГЭП) на ядрах ^{35}Cl [1, 6]:

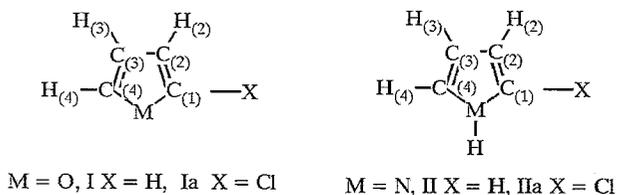
$$\eta_{\text{B}}(\%) = 0,423 + 0,998\eta_{\text{э}}, \quad r = 0,968, \quad n = 7. \quad (3)$$

Это дает возможность по экспериментальным величинам $\nu_{\text{э}}$ и $\eta_{\text{э}}$ судить о корректности квантово-химически рассчитанных электронных распределений в хлорсодержащих молекулах и, наоборот, в рамках метода RHF/6-31G(d) оценивать параметры ЯКР ^{35}Cl .

Ранее методами ЯКР ^{35}Cl и *ab initio* изучены тиофен и 2-хлортиофен [4, 7]. Получено хорошее соответствие между средним значением экспериментальных частот ЯКР 2-хлортиофена ($\nu_{\text{ср}} = 36,961$ МГц) и частотой, вычисленной по заселенностям $3p$ -составляющих валентных p -орбиталей атома Cl ($\nu_{\text{в}} = 36,477$ МГц). Показано, что более высокая частота ЯКР ^{35}Cl 2-хлортиофена по сравнению с хлорбензолом обусловлена, в основном, более низкой $p\sigma$ -электронной плотностью атома Cl в первой молекуле.

Другие 2-хлорзамещенные пятичленные гетероциклические соединения (2-хлорфуран и его производные) обычно не удается закристаллизовать. Поэтому их спектры ЯКР ^{35}Cl не получены. Отсутствует также экспериментальный спектр ЯКР 2-хлорпиррола. Эти спектры представляют интерес с точки зрения неиндукционного влияния атомов O и N соответственно на геминальный атом Cl.

В связи с этим нами выполнены расчеты *ab initio* методом Хартри—Фока в расщепленном валентном базисе 6-31G(d) с полной оптимизацией геометрии молекул (Ia и IIa соответственно), что позволило вычислить их параметры ЯКР ^{35}Cl . Для изучения особенностей электронного распределения в пятичленных гетероциклических соединениях аналогично по программе Gaussian 92 [8] рассчитаны также молекулы фурана и пиррола (I и II соответственно). При этом начало системы координат выбрано в точке расположения ядра атома Cl. Ось z направлена вдоль связи Cl—C, ось y перпендикулярна плоскости молекулы.



Согласно результатам оптимизации геометрии, все изученные структуры плоские (все вычисленные двугранные углы равны 0° или 180° ($\pm 0,02^\circ$ для I, Ia и IIa и $\pm 0,08^\circ$ для II)). В молекулах II и IIa все три связи атома N лежат практически в одной плоскости (двугранные углы HNC(2)C(3) составляют $180,04^\circ$ и $180,01^\circ$ соответственно). Длины связей и валентные углы этих молекул представлены в табл. 1.

Заселенности валентных p -орбиталей атомов Cl, а также их составляющих в производных Ia и IIa приведены в табл. 2. По этим заселенностям вычислены частоты ЯКР ^{35}Cl и параметры асимметрии градиента электрического поля на ядрах ^{35}Cl . Как уже отмечалось, удовлетворительное соответствие с экспериментальными параметрами ЯКР можно получить, если для их вычисления использовать заселенности менее диффузных $3p$ -составляющих валентных p -орбиталей атомов Cl в расщепленном валентном базисе 6-31G(d). Можно полагать, что оцененные таким способом величины $\nu_{\text{в}}$ и $\eta_{\text{в}}$ для молекул Ia и IIa близки к реальным.

Согласно расчетам *ab initio*, отрицательный заряд на атоме N в IIa выше, чем на атоме O в Ia (табл. 3). В соответствии с этим следует ожидать более низкой частоты ЯКР для IIa, чем для Ia, что подтверждается результатами соответствующих оценок по заселенностям валентных p -орбиталей атомов Cl и их составляющим. Атом S в 2-хлортиофене заряжен положительно [4] и поэтому частоты ЯКР ^{35}Cl в нем выше [7], чем в соединениях Ia и IIa.

В понижение частот ЯКР производного IIa по сравнению с Ia некоторый вклад вносит (см. уравнение (1)) более низкая в первом из них полусумма заселенностей $3p$ -составляющих валентных p_x - и p_y -орбиталей атома Cl (на 0,005). В большей мере это понижение обусловлено более высокой

Таблица 1

Длины связей (d) и валентные углы (φ) в молекулах I, Ia, II и Па

Связь	d , Å		Угол	φ , град.	
	I	II		I	II
C—M	1,344	1,363	C(1)MC(4)	107,1	109,5
C(1)—C(2)	1,339	1,358	MC(1)C(2)	110,8	108,2
C(2)—C(3)	1,441	1,427	C(1)C(2)C(3)	105,6	107,1
C—H	~1,07	~1,07	H(1)C(1)M	116,1	121,1
N—H	—	0,992	C(91)C(2)H(2)	126,8	126,0
			C(2)C(3)H(3)	127,6	126,9
			C(3)C(4)H(4)	133,0	130,8
			C(1)NH		125,3
Связь	Ia	IIa	Угол	Ia	IIa
Cl—C(1)	1,706	1,719	ClC(1)M	116,5	120,3
C(1)—M	1,333	1,357	C(1)MC(4)	106,6	108,6
M—C(4)	1,350	1,366	MC(4)C(3)	110,6	108,2
C(4)—C(3)	1,337	1,356	C(4)C(3)C(2)	106,0	107,5
C(3)—C(2)	1,442	1,428	C(1)C(2)H(2)	126,8	126,1
C—H	~1,07	~1,07	C(2)C(3)H(3)	127,2	126,4
N—H	—	0,993	C(3)C(4)H(4)	133,6	131,0
			C(1)NH	—	125,0

Таблица 2

Заселенности валентных p -орбиталей атомов Cl ($\sum Np$) и их $3p$ - и $4p$ -составляющих в молекулах Ia и IIa, а также вычисленные по ним частоты ЯКР ^{35}Cl (ν_B) и параметры асимметрии градиента электрического поля на ядрах ^{35}Cl (η_B)

Молекула	Орбиталь	Np_x , e	Np_y , e	Np_z , e	ν_B , МГц	η_B , %
Ia	$3p$	1,325	1,314	0,931	36,18	4,20
	$4p$	0,630	0,640	0,162	63,04	3,00
	$\sum Np$	1,955	1,954	1,093	47,22	0,25
IIa	$3p$	1,215	1,314	0,939	34,94	0,50
	$4p$	0,643	0,648	0,174	62,82	1,43
	$\sum Np$	1,958	1,962	1,113	46,41	0,57

Таблица 3

Заряды (q) на атомах в молекулах I, Ia, II и Па

Молекула	X	M	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)
I*	0,217	-0,532	0,112	-0,276	-0,276	0,113
I* ²	0,221	-0,547	0,109	-0,271	-0,271	0,109
II*	0,203	-0,703	0,026	-0,265	-0,265	0,026
Ia*	0,051	-0,525	0,205	-0,256	-0,266	0,106
IIa*	0,021	-0,709	0,124	-0,248	-0,263	0,031

* Метод RHF/6-31G(d).
 2 Метод RMP 2/6-31G(d).

Заселенности (а. е.) p_y -орбиталей атомов С и М в молекулах I, Ia, II и IIa

Молекула	М	С(1)	С(2)	С(3)	С(4)
I*	1,742	1,025	1,067	1,067	1,025
I* ²	1,740	1,022	1,068	1,071	1,019
II*	1,637	1,055	1,089	1,088	1,056
Ia*	1,746	1,0505	1,072	1,056	1,031
IIa*	1,6425	1,088	1,086	1,080	1,055

* Метод RHF/6-31G(d).
² Метод RMP 2/6-31G(d).

Таблица 5

Энергии (E , эВ) некоторых МО в молекулах I, Ia и II и IIa, рассчитанные методом RHF/6-31G(d), и вертикальные потенциалы ионизации (I_B , эВ) соединений I и II [10]

I			Ia	II		
$-E$	$-E^*$	I_B	$-E$	$-E^*$	I_B	$-E$
8,66	8,49	8,89	8,81	7,96	8,21	8,80
10,61	10,63	10,25	11,09	9,16	9,20	9,70
14,47	14,53	13,00	12,81	14,08	12,60	12,56
15,22	15,25	14,40	13,59	14,81	13,00	13,12
15,68	15,51	15,25	15,11	15,29	13,70	14,72
16,56	16,41	15,60	15,77	15,69		15,40
20,14	19,92	18,80	16,95	19,95		16,29
21,07	21,13	19,70	18,09	20,76		16,73
22,00	21,74	23,10	19,99	21,44		19,49
27,42	27,11	24,50	21,17	26,51		21,45
29,41	29,32		22,70	28,22		21,92
39,90	39,43		27,04	35,09		26,26

* Метод RMP 2/6-31G(d) //RMP 2 /6-31G(d).

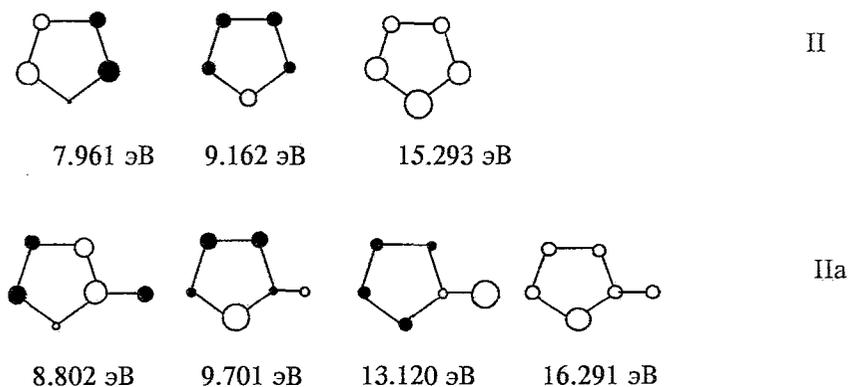
заселенностью его $p_z(p\sigma)$ -орбитали в данной молекуле (на 0,008). В 2-хлортиофене полусумма заселенностей $3p$ -составляющих валентных p -орбиталей атома Cl даже ниже (1,317), чем в Ia (1,320). Поэтому более высокая частота ЯКР ³⁵Cl 2-хлортиофена по сравнению с Ia может быть обусловлена только более низкой заселенностью $3p$ -составляющих валентной $p_z(p\sigma)$ -орбитали его атома Cl (0,925). Параметр асимметрии градиента электрического поля на ядрах ³⁵Cl в 2-хлортиофене, вычисленный по заселенностям $3p$ -составляющих валентных p -орбиталей атома Cl [4], несколько ниже, чем в Ia, но выше, чем в IIa (табл. 2), и не характеризует степень его участия в p,π -сопряжении [1, 6], как полагали ранее (см., например, [5]).

Поскольку молекулы I, Ia, II и IIa плоские, можно проанализировать заселенности p_y -орбиталей их атомов (Cl, C, O и N). Как видно из табл. 4, p_y -орбитали их гетероатомов электронодефицитны, а атомов C—электроноизбыточны. Согласно общепринятым представлениям, это обусловлено сопряжением между неподеленными парами электронов гетероатомов и соответствующей π -электронной системой.

В молекулах I и Ia конфигурацию атома O можно считать тетраэдрической (орбитали неподеленных пар электронов направлены к

вершинам тетраэдра). Поэтому корректно учесть степень делокализации на атомы углерода кольца на основании результатов выполненных расчетов не представляется возможным. Поскольку орбиталь неподеленной пары электронов атома N в соединениях II и IIIa перпендикулярна плоскости кольца, то ее заселенность может характеризовать степень ее участия во взаимодействии с π -электронной системой. В молекуле II дефицит электронов на p_y -орбитали атома N составляет 0,363, а суммарный избыток плотности на атомах углерода пиррольного кольца — 0,288. В производном IIIa суммарный дефицит электронной плотности на p_y -орбиталях атомов N и C1 $0,358 + 0,038 = 0,39$, а суммарный ее избыток на атомах C кольца — 0,309. Следовательно, неподеленные пары электронов гетероатомов в молекулах II и IIIa делокализуются не только на π -системе гетероцикла.

Электронная структура пятичленных гетероциклических соединений изучена теоретически и экспериментально методом фотоэлектронной спектроскопии [9, 10]. Полученные нами энергии отдельных МО для молекул I и II (табл. 5) несколько отличаются от приводимых в литературе. Расчет системы I методом RMP2/6-31G(d) с учетом корреляции электронов не привел к улучшению соответствия (табл. 4). Однако по форме эти МО похожи. В качестве примера ниже представлен вид некоторых МО в соединениях II и IIIa.



Верхние занятые МО молекул I, Ia, II и IIIa сформированы практически полностью из p_y -орбиталей атомов C кольца, а p_y -орбиталь атома N вносит существенный вклад в соседнюю занятую МО, которая является антисвязывающей, а также в связывающую МО. Состав связывающих МО соответствует представлениям о p, π -сопряжении между неподеленными парами электронов атомов N и π -электронной системой пятичленного цикла. Однако участие орбиталей этих неподеленных пар в построении других МО не позволяет судить о вкладе этого сопряжения в распределение электронной плотности, которым определяются физические свойства изученных гетероциклических соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фешин В. П. Электронные эффекты в органических и элементоорганических молекулах. — Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 1998. — 377 с.
2. Feshin V. P. // Main Group Metal Chem. — 1977. — Vol. 20. — P. 669.
3. Фешин В. П., Коньшин М. Ю. // ЖОХ. — 1997. — Т. 67. — С. 1841.
4. Фешин В. П., Фешина Е. В. // ХГС. — 1999. — № 1. — С. 40.

5. *Das T. P., Hahn E. L.* Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy. — New York; London: Acad. Press, Inc., Publ., 1958. — 223 p.
6. *Feshin V. P., Konshin M. Yu.* // *Z. Naturforsch.* — 1996. — Bd 51a. — S. 549.
7. *Воронков М. Г., Фешин В. П., Чернышев Е. А., Савушкина В. И., Никитин П. А., Котиков В. А.* // *ДАН.* — 1973. — Т. 21. — С. 395.
8. *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, 1992.
9. *De Alti G., Decleva P.* // *Chem. Phys. Lett.* — 1981. — Vol. 77. — P. 413.
10. *Нефедов В. И., Возна В. И.* Электронная структура органических и элементоорганических соединений. — М.: Наука, 1989. — 199 с.

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

Поступило в редакцию 30.03.98