

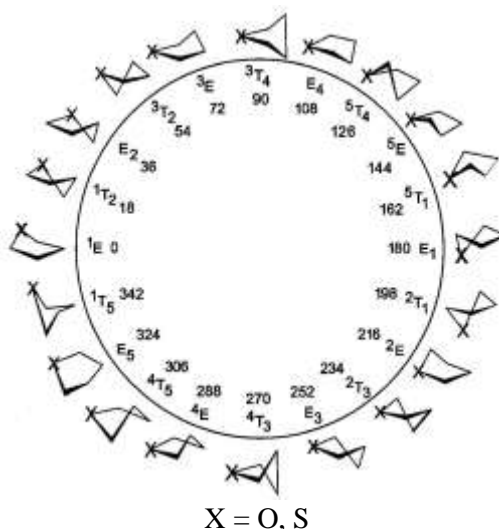
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ТЕТРАГИДРОФУРАНА И ТЕТРАГИДРОТИОФЕНА ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР ^1H И НЕЭМПИРИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Ключевые слова: тетрагидротиофен, тетрагидрофуран, конформационный анализ.

Важную информацию о конформации молекул в растворе несут данные по КССВ. К настоящему времени для ТГФ и тетрагидротиофена (ТГТ) экспериментально получены четыре из десяти возможных КССВ $^nJ_{\text{HH}}$ [1]. Мы использовали эти данные для оценки параметров динамического строения молекул ТГФ и ТГТ в рамках новой схемы конформационного анализа, включающей квантово-химическое описание динамических систем в терминах колебаний с большой амплитудой.

Предлагаемая нами схема конформационного анализа включает ряд этапов. На начальном этапе рассчитаны потенциал и координаты реакционного пути для молекул ТГФ и ТГТ методом сканирования в приближении Хартри–Фока с базисными функциями 6-311++g** [2]. Молекулярная структура точек на координате реакционного пути охарактеризована параметрами складчатости: фазовым углом псевдовращения и амплитудой



Конформационное пространство ТГФ и ТГТ складчатости [3]. Показано, что точкам минимальной энергии соответствуют конформации типа *twist* $^4\text{T}_5$ и $^5\text{T}_4$, для которых характерно наименьшее отталкивание протонов соседних групп CH_2 , точкам переходного состояния отвечают конформации типа *конверт* ^1E и E_1 от англ. *envelope* (см. рисунок).

На втором этапе рассчитаны колебательные уровни энергии и волновые функции процесса псевдовращения, для чего проведено численное решение одномерного уравнения Шредингера вариационным методом Ритца [4]. Значения функции распределения позволили сделать оценку усредненных по тепловым движениям КССВ для каждой точки на координате реакционного пути. Последующий анализ заселенности колебательных уровней позволил провести расчет КССВ для заданной температуры.

На завершающем этапе решена обратная структурная задача с уточнением параметров потенциала по критерию наилучшего соответствия рассчитанных и экспериментальных КССВ (см. таблицу). Наряду с чрезвычайно низкоэнергетическим процессом псевдовращения, ТГФ подвержен процессу инверсии цикла, переходя, например, из формы $^3\text{T}_4$ непосредственно в форму $^4\text{T}_3$ также с достаточно низким барьером. По данным работы [5], этот барьер равен примерно 4.5 ккал/моль. Эти

одновременно протекающие процессы приводят к тому, что в эксперименте при комнатной температуре спектры ЯМР ^1H описываются спиновыми системами типа $[\text{A}]_4[\text{X}]_4$ в соответствии с эффективной симметрией молекулы C_{2v} . Для сравнения в таблице также приведены КССВ, рассчитанные в работе [5] без использования динамического подхода. Хорошее соответствие рассчитанных нами КССВ с экспериментальными подтверждает сделанные выводы о структуре изученных молекул.

Для молекулы ТГФ максимальному значению энергии соответствует минимальное значение складчатости [3], а для ТГТ наблюдается обратная ситуация. Амплитуда складчатости по ходу движения по координате реакционного пути для ТГФ варьируется в интервале от 0.35 до 0.38 Å, в случае ТГТ – от 0.43 до 0.49 Å, что, по нашему мнению, объясняется существенными различиями в строении этих молекул. Формально молекулу ТГФ можно получить замещением группы CH_2 циклопентана на близкий по размеру и массе атом кислорода, что приводит лишь к незначительному изменению скелета молекулы, делая его чуть более плоским,

Сопоставление рассчитанных и экспериментальных КССВ (Гц) для ТГФ и ТГТ

Тип КССВ	Тetraгидрофуран			Тetraгидротиофен	
	Настоящая работа	Расчет [5]	Эксперимент [1]	Настоящая работа	Эксперимент [1]
$^3\text{J}_{\text{транс}}_{2,3}$	5.93	5.35	6.14	6.02	6.66
$^3\text{J}_{\text{цис}}_{2,3}$	8.19	7.33	7.94	7.25	6.66
$^3\text{J}_{\text{транс}}_{3,4}$	6.26	5.50	6.25	7.43	7.35
$^3\text{J}_{\text{цис}}_{3,4}$	8.56	8.51	8.65	5.46	5.5

в то время как аналогичная замена группы CH_2 на атом серы существенно меняет общее строение. В частности, валентный угол $\text{C}-\text{X}-\text{C}$ изменяется от 108.5° в циклопентане [5] до $\sim 94^\circ$ в ТГТ. Молекула становится заметно более "складчатой", что и подтверждается нашими расчетами. Введение тяжелого атома серы существенно удлиняет общий реакционный путь: в случае ТГФ он равен $23.04 \text{ В} \cdot (\text{а.е.м.})^{0.5}$, а в случае ТГТ общий реакционный путь составляет $31.107 \text{ В} \cdot (\text{а.е.м.})^{0.5}$.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 06-03-32800).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J. B. Lambert, J. J. Papay, S. A. Khan, K. A. Kappauf, K. A. Magyr, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 6112 (1974).
2. J. B. Foresman, A. Frisch, *Exploring Chemistry With Electronic Structure Methods*, Gaussian Inc., Pittsburgh, 1996.
3. A. Yu. Zotov, V. A. Palyulin, N. S. Zefirov, *J. Chem. Inf. Modelling*, **37**, 766 (1997).
4. И. Ю. Скорынин, В. М. Мамаев, О. А. Хакимова, В. А. Чертков, Е. В. Борисов, *Журн. структур. химии*, **32**, 84 (1991).
5. A. Wu, D. Cremer, *J. Phys. Chem.*, **107**, 1197 (2003).

А. В. Чертков, О. И. Покровский, А. К. Шестакова^а, В. А. Чертков

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, Москва 119992, Россия
e-mail: achertkov@org.chem.msu.ru

Поступило 12.02.2008

^аГНЦ РФ "ГНИИХТЭОС"
Москва 111123, Россия