

УДК 547.622

НЕЭМПИРИЧЕСКИЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ЭНЕРГИИ
И СТРУКТУРЫ ИЗОМЕРОВ 1,2-АЦЕТИЛЕНДИТИОЛА© 2009 **Ю.Л. Фролов**, А.В. Ващенко*, А.Г. Малькина, Б.А. Трофимов

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН

Статья поступила 3 июня 2008 г.

Выполнены неэмпирические квантово-химические расчеты изомеров 1,2-ацетилендителиола. Используются методы MP2(full), DFT(B3PW91 и MPW1PW91), G3, G3B3 и CBS-Q. Наиболее устойчивыми изомерами согласно расчетам являются 1,2-дитиет, тирантион и *транс*-1,2-дитиоглиоксаль. Подтверждена необходимость учета базисных функций с большим угловым моментом. Высказано предположение, что причиной относительно высокой устойчивости 1,2-дитиета является ароматичность его четырехчленного цикла. Отмечена необычно короткая длина углерод-углеродной связи в трехчленных циклах *цис*- и *транс*-изомеров тирантиолов.

Ключевые слова: неэмпирические квантово-химические расчеты, 1,2-ацетилендителиол, 1,2-дитиет, 1,2-дитиоглиоксаль, ароматичность.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее нами изучены изомерные структуры и олигомеры тиокетена [1]. В настоящей работе рассмотрены изомерные формы 1,2-ацетилендителиола и, прежде всего, наиболее стабильные из них: 1,2-дитиет (I), тирантион (II) и *транс*-1,2-дитиоглиоксаль (III). Эти соединения обладают высокой реакционной способностью, образуют полиенолигосульфиды с контролируемой электропроводностью, парамагнитными и электрохимическими свойствами [2, 3].

Соединения I и III впервые *ab initio* рассчитаны в работе [4]. Использован метод HF с ограниченными базисными наборами: STO-3G, STO-3G(*d*) и 4-31G(*d*). Результаты свидетельствовали о большей устойчивости соединения I, что согласовалось с результатами эксперимента [5—8]. В работе [6] было показано, что две ВЗМО принадлежат соответственно типам $b_2(\pi)$ и $a_2(\pi)$. Авторы исследования [7] также показали, что относительная стабильность замещенных по положениям 1 и 2 молекул I увеличивается с ростом акцепторных свойств заместителей.

Повышение качества неэмпирических расчетов до MP4(SDQ)/6-31G(*d*) привело к инверсии вычисленной стабильности структур I и III, а следовательно, к противоречию с экспериментальными данными. В то же время результаты ИК спектроскопии соединений I и III привели к заключению о большей стабильности циклической формы и подтвердили прежние опытные результаты [8].

Согласие между расчетными и экспериментальными результатами было достигнуто при учете в процессе вычислений дополнительных поляризационных функций с большим угловым моментом. В первой работе, в которой это обстоятельство было учтено и подчеркнуто, применены методы с базисными наборами MP2/6-31G(2*d*)/MP26-31G(*d*), MP2/6-31G(3*df*) и MP2/6-31G(2*d*2*f*) [9]. Если в первом случае III оказался стабильнее на 3,4 ккал/моль, то во втором, наоборот, соединение I устойчивее на 5,36 ккал/моль, а в третьем — на 8,48 ккал/моль.

* E-mail: sasha@irioch.irk.ru

Детальный анализ относительной стабильности **I** и **III** с использованием расчетных схем высокого уровня описан в работе [10]. Проведены вычисления методами MP2, MP4, CASMP2, QCID(T) и CCSD(T). При рассмотрении влияния размеров базиса учитывалась также роль *d*-функций. Кроме того, расчеты проведены в трех версиях DFT: BLYP, B3LYP и B3P86. Подтверждены выводы, сделанные в работе [9]. Наиболее вероятное значение разности энергии изомеров, составляющее 4,1 ккал/моль, получено модифицированным методом G2 с привлечением функций с высоким угловым моментом на уровнях QCI и MP2. Отмечены удовлетворительные результаты, полученные модифицированными методами DFT (B3LYP и B3P86) при включении в базисный набор *f*-функций.

Реакция раскрытия кольца в ряду 1,2-диоксиетен, 1,2-дитиет, 1,2-диселенет, 1,2-дителлурет с помощью расчетных методов UDFT рассмотрена в работе [11]. Показано, что переходное состояние имеет бирадикальную природу.

Проблема относительной стабильности **I** и **III** методами *ab initio* высокого уровня изучена также в работе [12], в которой, в частности, сделано заключение, что учет *f*-функций на атомах серы важнее, чем на углеродных атомах.

Таким образом, относительная энергия двух стабильных изомеров 1,2-ацетилендитиола установлена с высокой для существующих методов точностью. Показано, что перегруппировка 1,2-дитиет (**I**) → *цис*-1,2-тиоглиоксаль (**IV**) → *транс*-1,2-тиоглиоксаль (**III**) идет через бирадикальное состояние, соответствующее максимуму (первая стадия ~15 ккал/моль) на пути реакции [11].

Целью этой работы было рассмотрение методами квантовой химии всего ряда изомеров 1,2-ацетилендитиола и определение порядка изменения их стабильности. В задачу исследования также входило установление факторов, влияющих на стабильность отдельных изомеров.

Рассмотренные соединения изображены на рис. 1.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ И НЕКОТОРЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Расчеты проведены с использованием методов DFT (версии B3PW91 и MPW1PW91), MP2(full), а также и G3, G3B3, CBS-Q. Применены наборы базисных функций: 6-311+G(2*d*,*p*), 6-311++G(2*d*,*p*), 6-311++G(2*df*,*p*). Геометрия молекул оптимизирована.

Для вычислений применялся программный комплекс Gaussian-2003W [13].

Результаты вычислений приведены в таблице.

Вычисленные значения полной (ат. ед.) и относительной (ккал·моль⁻¹) энергии изомеров бис-меркаптоэтина

Метод	Базис	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
B3PW91	6-311+ G(2 <i>d</i> , <i>p</i>)	-5,8	-3,8	0 (-873,690260)	5,7	1,5	3,0	3,9	14,8	22,4	33,0	33,6
B3PW91	6-311++ G(2 <i>df</i> , <i>p</i>)	-7,9	-5,4	0 (-873,697045)	5,5	-0,5	1,9	2,8	13,4	20,0	29,0	29,5
MPW1PW91	6-311+ G(2 <i>d</i> , <i>p</i>)	-6,7	-4,2	0 (-873,805835)	5,7	1,1	3,1	4,0	15,9	21,2	30,6	31,2
MP2(full)	—	-0,8	-1,2	0 (-872,826036)	5,0	5,4	6,1	7,0	15,4	24,9	33,6	34,1
—	6-311++ G(2 <i>d</i> , <i>p</i>)	-0,8	-1,1	0 (-872,826342)	5,0	5,5	6,1	7,1	15,5	24,9	33,6	34,1
—	6-311++ G(2 <i>df</i> , <i>p</i>)	-7,4	-4,8	0 (-872,902238)	4,6	0,3	4,3	5,4	13,9	18,1	29,5	29,8
G3		-3,0	-0,5	0 (-873,408082)	4,0	3,9	3,4	4,2	13,2	23,8	30,1	30,7
G3B3		-2,9	-0,3	0 (-873,412245)	4,5	4,0	3,5	4,2	12,9	23,8	30,0	30,5
CBS-Q		-4,2	-1,0	0 (-872,714898)	4,4	3,0	2,6	3,3	9,1	23,6	29,5	30,1

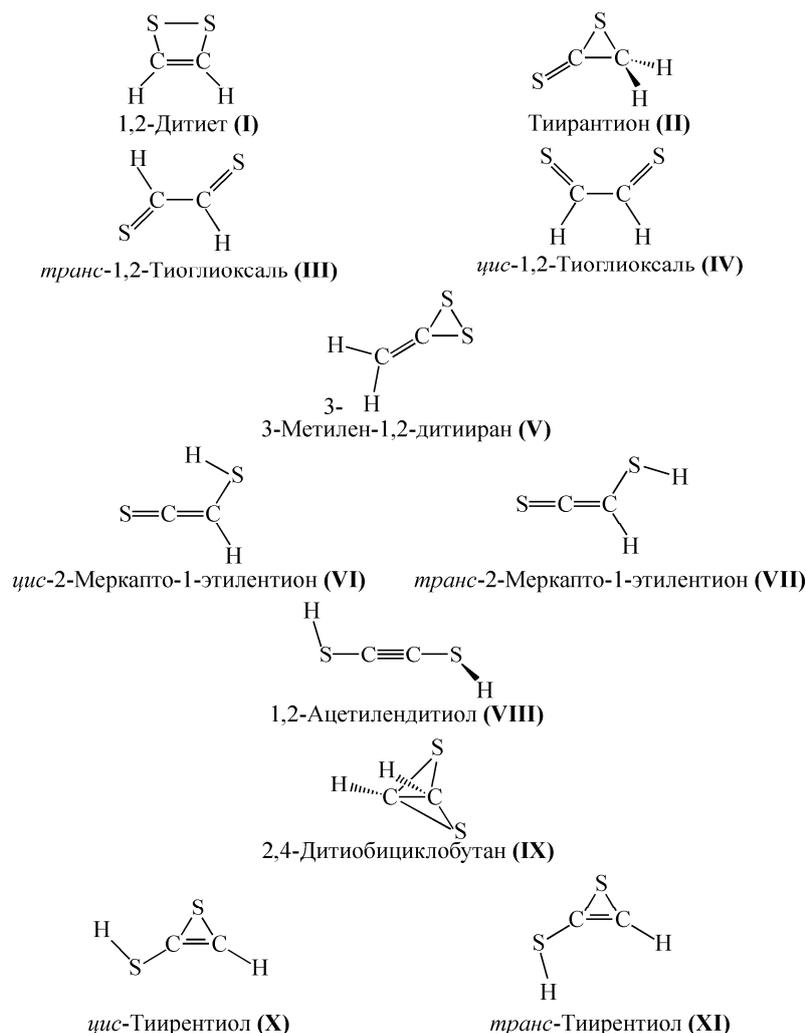


Рис. 1. Изомеры бис-меркаптоэтина (**VIII**)

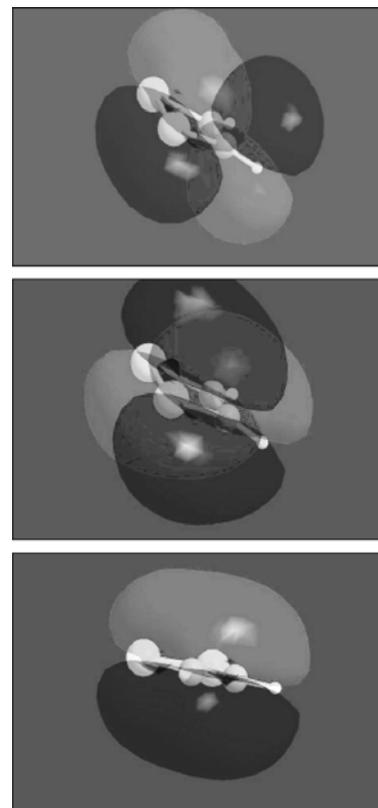


Рис. 2. Схема второй, третьей и пятой ВЗМО 1,2-дитиета (**I**) (номер МО возрастает сверху вниз)

Общего ряда, соответствующего результатам использования перечисленных выше методов, построить нельзя. Тем не менее в целом ряды совпадают, за исключением отдельных инверсий. Относительное положение соединений **I** и **III** по результатам выполненных нами расчетов согласуется с данными предыдущих авторов [10, 12] и с экспериментом, но мы использовали дополнительные методы и несколько иные базисные наборы. При этом эффект добавления *f*-функций проявился очень заметно. Наилучшее согласие при этом получено в рамках метода CBS-Q (4,2 ккал/моль), использующего в последних линках расширенные базисные наборы.

Интересным результатом выполненных расчетов оказалась (по-видимому, не отмеченная ранее) более высокая стабильность тиирантиона (**II**), чем *транс*-1,2-дитиоглиоксаля (**III**). Можно предположить, что это обусловлено *p*, π -сопряжением атома серы с экзоциклической связью C=S.

цис-Изомер **IV** оказывается при использовании ряда методов расчета менее стабильным, чем соединения **V**, **VI**, **VII**. Влияние метода расчета на порядок следования этих изомеров существенно. Метод CBS-Q приводит к следующему порядку изомеров по возрастанию энергии: **I** < **II** < **III** < **VI** < **V** < **VII** < **IV** < **VIII** < **IX** < **X** < **XI**. Можно отметить, что в этом ряду относительная энергия 1,2-ацетилендитиола (**VIII**) наименьшая по отношению к результатам, полученным другими методами. Дополнительная стабилизация результатов расчетов при включении в базисный набор *f*-функций наблюдается для всех циклических соединений, в особенно-

сти содержащих связь S—S. Вероятно, что при расчетах напряженных циклических структур такого типа наличие в базисных наборах функций с большим угловым моментом очень желательно.

Необходимо отметить эффективность методов DFT, хотя, возможно, в ряде случаев они завышают стабильность наиболее устойчивых изомеров. Наличие в базисных наборах f -функций и для этих методов приводит к аналогичным эффектам дополнительной стабилизации.

Строение отдельных изомеров представляет дополнительный интерес.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

1,2-Дитиет (I). Молекула представляет собой четырехчленный цикл со связями S—S и C=C. Две неподеленные пары серы и π -связь имеют 6 электронов, что позволяет предположить наличие ароматической системы. Это обстоятельство может быть причиной наибольшей стабильности изомера в ряду рассматриваемых структур. Вторая, третья и пятая ВЗМО образуют типичную для ароматических циклов схему (рис. 2), а нижняя из π -орбиталей (пятая) является циклически связывающей. Вторая ВЗМО образует π -связи S—S и C=C, а третья связывает между собой атомы серы и углерода.

Их симметрия согласуется с данными фотоэлектронной спектроскопии [6]. Вычисленные методами MP2/6-311++G(2df,p) и V3PW91/6-311++G(2df,p) расстояния C=C, S—S и C—S составляют соответственно 1,35, 2,09, 1,74 и 1,34, 2,10, 1,75 Å, т.е. удовлетворительно согласуются как между собой, так и с экспериментом, которому соответствуют значения 1,350, 2,096, 1,753 Å [10]. В аналогичном соединении с насыщенной двойной связью расстояния C—S и S—S увеличены до 1,845 и 2,139 Å. Тем не менее следует иметь в виду, что увеличение этих характеристик может быть обусловлено не только отсутствием ароматичности, но и изменением напряженности цикла.

Измеренное с помощью эффекта Штарка значение дипольного момента μ 1,329D [14] удовлетворительно согласуется с результатами вычислений методами DFT (1,27—1,32D) и значительно хуже со значениями 1,66—1,73D, полученными при расчетах методом MP2. Значения малликеновских заселенностей атомов S, C, H, вычисленные с учетом f -функций методами MP2(full) и DFT(V3PW91), составляют –0,121, –0,103, 0,225 и –0,093, –0,130, 0,223 соответственно.

Тирантион (II). Ранее отмечено [10], что этот изомер оказался вторым по устойчивости в рассматриваемом ряду соединений. Предположительно это обусловлено p,π -сопряжением. Согласно расчету V3PW91/6-311++G(2df,p) длина экзоциклической связи C—S, связанной с тионной группой, на 0,274 Å короче второй связи C—S и составляет 1,454 Å. Фрагмент C=S сильно поляризован. Малликеновские заселенности атома серы — –0,679 e, углерода — 0,646 e.

транс- (III) и цис-1,2-тиоглиоксаль (IV). Как отмечалось, проблему относительной стабильности изомеров I и III обсуждали в химической литературе и решили в работах последнего десятилетия. Поскольку предполагается, что переход I → III происходит через бирадикальное состояние и соединение IV, представляет интерес величина торсионного барьера между транс- (III) и цис-1,2-тиоглиоксалью (IV). Ротационному переходу 1,2-тиоглиоксаля из цис- (IV) в транс-форму (III) соответствует торсионный барьер приблизительно в 2,2—2,5 [11] и в обратном направлении 5,5—5,9 ккал/моль [11, 15].

3-Метилен-1,2-тиран (V). Соединение относительно устойчиво. Вычисленная длина связи S—S составляет 2,174 Å (метод V3PW91/6-311++G(2df,p)).

цис- (VI), транс-2-Меркапто-1-этилентион (VII). Система двойных связей коммулирована. цис-Изомер VI более стабилен. Группировка C=C(H)SH является фрагментом винилтиола.

1,2-Ацетилендитиол (VIII). В ряде работ показано, что атомы серы при тройной связи эффективно снимают вырождение π -орбиталей тройной связи и взаимно поляризуют их [16]. В итоге связи S—H ориентированы взаимно перпендикулярно.

2,4-Дитиобициклобутан (IX). При расчетах в приближении закрытых оболочек реализуется еще один устойчивый изомер 2,4-дитиобициклобутан (без центральной связи C—C). Это со-

единение дополнительно стабилизируется шестью π -электронами, образующими ароматическую систему. Однако при расчетах с применением методов с открытыми оболочками (необходимо включение опции `guess=mix`) изомер через бирадикальное состояние переходит в **IX**.

цис- (**X**) **И транс-тиирентиол (XI)**. Более устойчивым является изомер с *цис*-расположением связи S—H к экзоциклическому атому серы. Интересна длина экзоциклической связи C=C в обоих изомерах, составляющая 1,278 Å. Другие параметры: угол C—S—C — 40,3°, углы H—C=C и S—C=C ~150°. Предположение о том, что характер связи между углеродами в определенной степени троесвязный за счет дополнительного донирования со стороны эндоциклической серы (ее малликеновская заселенность — -0,089), возможно, следует считать спекулятивным. В то же время необходимо отметить укороченную экзоциклическую связь S—C (1,716 Å), что с той же вероятностью может свидетельствовать о некоторой степени коммулированности фрагмента S—C=C.

Можно констатировать, что использование нескольких методов расчета позволило установить относительную стабильность изомеров 1,2-ацетилендитиола. В то же время показано, что следование изомеров в ряду зависит от качества выбранного приближения. Подтверждена дополнительная, неожиданно большая относительная стабилизация **I** относительно **III** при включении в базис функций с большим угловым моментом (*f, g*). Эта тенденция справедлива для всех изученных напряженных циклов, в особенности, включающих в себя связи S—S. Относительно высокая стабильность **I** предположительно определяется также ароматичностью системы его π -электронов.

Показано, что в рамках используемых вычислительных схем вторым по стабильности более стабильным, чем *транс*-1,2-тиоглиоксаль (**III**), по-видимому, является тиирантион (**II**). Сопряжение атома серы с тионной группой, вероятно, является причиной существенного различия в длинах эндоциклических связей C—S.

Отмечены непривычно малые расчетные длины связи C=C и углы C—S—C в изомерах тиирентиола.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фролов Ю.Л., Малькина А.Г., Трофимов Б.А. // Журн. структур. химии. — 2005. — **46**, № 1. — С. 22 — 37.
2. Трофимов Б.А., Малькина А.Г., Дорофеев И.А. и др. // Докл. АН. — 2007. — **214**, № 2. — С. 204 — 206.
3. Трофимов Б.А., Малькина А.Г., Дорофеев И.А. и др. // Журн. общ. химии. — 2007. — **77**, № 9. — С. 1485 — 1492.
4. Haddon R.C., Wasserman S.R., Wudl F., Williams G.R.J. // J. Amer. Chem. Soc. — 1980. — **102**. — P. 6687 — 6693.
5. Schultz R., Schweig A., Hartke K., Koster J. // Ibid. — 1983. — **105**. — P. 4519 — 4528.
6. Jiang-qi W., Mohraz M., Heilbronner E. et al. // Helv. Chim. Acta. — 1983. — **66**, N 3. — P. 801 — 808.
7. Mann M., Fabian J. // Intern. J. Quant. Chem. — 1996. — **60**. — P. 859 — 867.
8. Diehl F., Meyer H., Schweig A. et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 1989. — **111**. — P. 7651 — 7653.
9. Jonas V., Frenking G. // Chem. Phys. Lett. — 1991. — **177**, N 2. — P. 175 — 183.
10. González L., Mó O., Yáñez M. // Ibid. — 1996. — **263**, N 3. — P. 407 — 413.
11. Goddard J.D., Orlova G. // J. Chem. Phys. — 1999. — **111**, N 17. — P. 7705 — 7712.
12. Timoshkin A., Frenking G. // Ibid. — 2000. — **113**, N 19. — P. 8430 — 8433.
13. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. GAUSSIAN-03W, Revision B.01, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
14. Rodler M., Bauer A. // Chem. Phys. Lett. — 1985. — **114**, N 1—3. — P. 575 — 578.
15. Solimanpejad M., Pejov L. // J. Mol. Struct. (THEOCHEM). — 2004. — **683**, N 1—3. — P. 171 — 174.
16. Фролов Ю.Л., Книжник А.В., Малькина А.Г. // Журн. структур. химии. — 1998. — **39**, № 4. — С. 600 — 609.