

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 подчеркнuto, 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<sup>-1</sup>) энергии изомеров бис-меркаптоэтина

Метод	Базис	<b>I</b>	<b>II</b>	<b>III</b>	<b>IV</b>	<b>V</b>	<b>VI</b>	<b>VII</b>	<b>VIII</b>	<b>IX</b>	<b>X</b>	<b>XI</b>
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

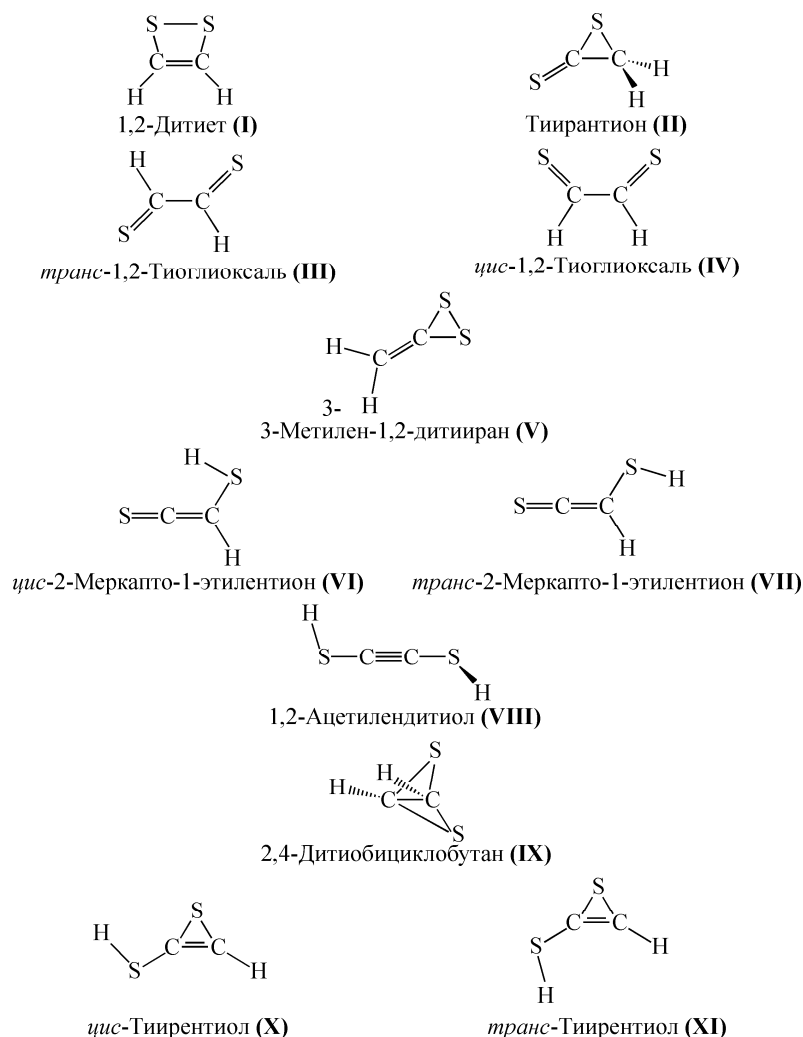


Рис. 1. Изомеры бис-меркаптоэтина (**VIII**)

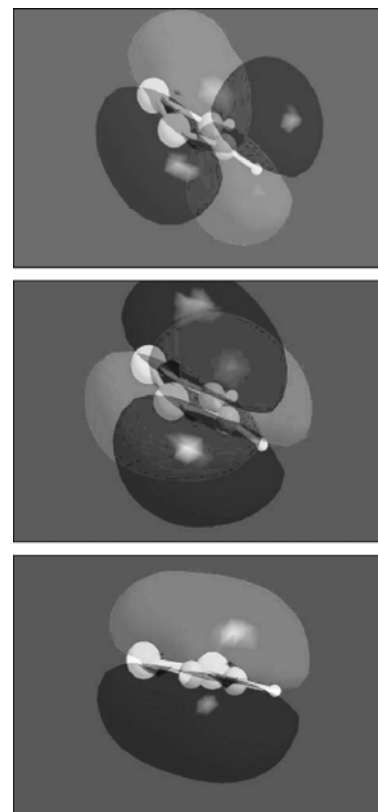


Рис. 2. Схема второй, третьей и пятой ВЗМО 1,2-дитиета (**I**) (номер МО возрастает сверху вниз)

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 тирантиона (**II**), чем *транс*-1,2-дитиоглиоксаля (**III**). Можно предположить, что это обусловлено  $p, \pi$ -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  $\pi$ -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  $\pi$ -орбиталей (пятая) является циклически связывающей. Вторая ВЗМО образует  $\pi$ -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 **I** 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*, $\pi$ -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 е, углерода — 0,646 е.

**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-тиоглиоксали 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-этилтион (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  $\pi$ -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  $\pi$ -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  $\pi$ -электронов.

Показано, что в рамках используемых вычислительных схем вторым по стабильности более стабильным, чем *транс*-1,2-тиоглиоксаль (**III**), по-видимому, является тирантион (**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.