

УДК 539.193:547.31

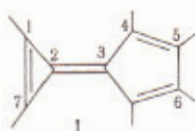
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. МИНКИН, член-корреспондент АН СССР Ю. А. ЖДАНОВ,
Б. Я. СИМКИН, И. И. ЗАХАРОВ

РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ И ДИПОЛЬНОГО МОМЕНТА КАЛИЦЕНА МЕТОДОМ CNDO/2

Неальтернантные углеводороды (НУ) представляют один из наиболее интересных в теоретическом отношении класс органических соединений. Расчету различных свойств НУ посвящено большое количество работ, выполненных в π -электронном приближении (¹). Однако до настоящего времени лишь фульвен (²) и азулен (^{2, 3}) были объектами расчетов по методу ССП МО, учитывающему все валентные электроны, в приближении полного пренебрежения дифференциальным перекрыванием (CNDO/2) (⁴). Между тем этот метод наиболее точно из всех полуэмпирических методов расчета предсказывает электронные распределения в молекуле и дипольные моменты, наличие которых является наиболее важной отличительной характеристикой НУ.

В настоящей работе приводятся результаты расчета электронного строения, дипольного момента и спектра пентатрифүльвалена (калицена) I по методам CNDO/2 и Паризера — Парра — Попла (ППП) в различных вариантах.



Интерес к калицену вызван главным образом исключительно высокой величиной его дипольного момента, наибольшей из всех известных НУ. Так, дипольный момент гексафенилпроизводного калицена (незамещенный калицен I еще не синтезирован) составляет 6,3 D в бензоле (⁵). Эта величина значительно выше, чем значения дипольных моментов таких типичных НУ, как фульвен (0,44 D (²)) и азулен (0,80 D (⁶)), и почти совпадает с рассчитанными нами по методу CNDO/2 значением 6,45 D.

Распределения полных ($\sigma + \pi$) и π -зарядов на атомах и порядки π -связей представлены в табл. 1. Результаты расчетов ясно указывают на тенденцию к выполнению правила Хюккеля в π -системе I. Это приводит к сильной поляризации вследствие смещения π -электронов из циклопропенильного в цикlopентадиенильное ядро (перенос более чем 0,5 электронного заряда); σ -система поляризуется противоположным образом.

В табл. 2 приведены рассчитанные в различных вариантах метода МО значения дипольных моментов и энергий спектральных переходов I, сопоставленные с некоторыми опытными данными. Рассчитанная методом CNDO/2 величина дипольного момента калицена складывается из точечных μ_{π} -, μ_{σ} - и гибридационного $\mu_{\sigma\pi}$ -компонентов, которые равны соответственно 7,22—1,41 и 0,64 D (за положительное принято направление диполя от трехчленного к пятичленному кольцу). В первом синглетном возбужденном состоянии происходит перенос π -заряда из пятичленного в трехчленное кольцо (см. табл. 1), и дипольный момент меняет направле-

ние ($-1,67$ D). Значительное понижение дипольного момента в возбужденном состоянии объясняет отмеченные в ряде работ гисохромные смещения длинноволновых полос в спектрах производных калицена (^{5, 7, 8}).

В табл. 2 приведены также данные по дипольным моментам и спектрам калицена, полученные с помощью метода ППП. Этот метод в параметризации β для учета свойств основного состояния был применен ранее к калицену для оценки энергии резонанса (¹⁰). В работах (^{7, 8, 11}) электронное строение калицена рассчитывалось с помощью метода МОХ. Интересным результатом, полученным в ППП-расчетах, является значительное различие в электронных распределениях и спектрах в обычном варианте расчета и варианте с варьируемым резонансным интегралом (¹²). Последнее приближение более точно отражает свойства основного и возбужденного состояний калицена.

Таблица 1

Полные $q_{\sigma+\pi}$ и π -электронные заряды, электронные плотности на молекулярных орбитах калицена высшей занятой $q_{в.з.м.о}$ и низшей свободной $q_{н.с.м.о}$ рассчитанные методом CNDO/2

Атом и связь	$q_{\sigma+\pi}$	q_{π}	$\frac{p_{\pi}^{CNDO} \times}{(p_{\pi}^{ППП})^*}$	$q_{в.з.м.о}$	$q_{н.с.м.о}$
1	0,021	0,156	—	0,189	0,126
2	0,151	0,213	—	0,155	0,848
3	-0,075	-0,250	—	0,757	0,035
4	-0,053	-0,070	—	0	0,264
5	-0,035	-0,068	—	0,354	0,168
1—2	—	—	0,431 (0,364)	—	—
2—3	—	—	0,684 (0,762)	—	—
3—4	—	—	0,409 (0,372)	—	—
4—5	—	—	0,835 (0,851)	—	—
5—6	—	—	0,449 (0,427)	—	—
1—7	—	—	0,844 (0,877)	—	—
H ₁	-0,032	—	—	—	—
H ₄	0,071	—	—	—	—
H ₅	-0,010	—	—	—	—

* $p_{\pi}^{ППП}$ — порядки π -связей, рассчитанные по методу ППП в параметризации Дьюара для описания свойств основного состояния (^{1, 9})

Таблица 2

Дипольные моменты основного μ , первого возбужденного μ^* состояний, энергии первых синглетного S_1 и триплетного T_1 состояний и потенциал ионизации I калицена

Метод	μ , D	μ^* , D	S_1 , эв	T_1 , эв	I , эв
CNDO/2	6,45	1,67	—	—	10,44
ППП	4,21	7,31	4,52	2,05	8,93
ППП (β варьируется (¹²))	6,73	2,16	3,37	1,60	8,61
ППП (β по Дьюару (⁹))	5,28	—	—	—	8,44
МОХ	13,4 (11) ^a	—	—	—	—
Эксперимент	6,3 (⁵)	—	3,92 ^b	—	—

^a В варианте МОХ с варьируемым β (⁹) значение μ составляет 5,7 D.

^b Соответствует длинноволновой полосе 316,5 мμ в спектре динпроилтетрахлоркалицена (⁴). Полоса калицена должна быть смещена bathохромно.

Расчет по методу CNDO / 2 проведен на ЭВМ БЭСМ-6 с параметрами (⁴). Геометрия калицена принималась такой, как в его дихлординпроилпроизводном (¹³). Расчеты по методу ППП проведены по модифицированной программе (¹⁴).

Ростовский-на-Дону государственный университет

Поступило
2 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. J. S. Dewar, *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, Ch. 5, 8, N. Y., 1969.
- ² R. D. Brown, R. F. Burden, J. E. Kent, *J. Chem. Phys.*, 49, 5542 (1968).
- ³ C. Leibovici, O. Chalvet, *Theor. chim. acta*, 19, 102 (1970).
- ⁴ J. A. Pople, G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, 44, 3289 (1966).
- ⁵ E. D. Bergmann, J. Aggarat, *Chem. Commun.*, № 20, 512 (1965).
- ⁶ T. H. Tobler, A. Bauder, H. Gunthard, *J. Mol. Spectry*, 18, 239 (1965).
- ⁷ A. Y. Meyer, *Theor. chim. acta*, 8, 178 (1967).
- ⁸ T. Nakajima, S. Kohda et al., *Tetrahedron*, 23, 2189 (1967).
- ⁹ M. J. S. Dewar, A. J. Harget, *Proc. Roy. Soc. A*, 315, 443 (1970).
- ¹⁰ M. J. S. Dewar, G. J. Gleicher, *Tetrahedron*, 21, 3423 (1965).
- ¹¹ J. D. Roberts, A. Streitwieser, C. M. Regau, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 4579 (1952).
- ¹² K. Nishimoto, L. S. Forster, *Theor. chim. acta*, 3, 407 (1965).
- ¹³ O. Kennard, A. Kerr et al., *Proc. Roy. Soc. A*, 316, 551 (1970).
- ¹⁴ Г. И. Каган, И. Н. Фундылер, Г. М. Каган, *Теоретич. и эксп. хим.*, 2, 589 (1966).