

ЭЛЕКТРОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТИОФЕНОВ

Г.А. Курочкин¹, Н.П. Русакова¹, В.В. Туровцев²

¹Тверской государственный университет, г. Тверь

²Тверской государственный медицинский университет, г. Тверь

Методом B3LYP получено распределение электронной плотности тиюфена, двух димеров тиюфена с отличающимся положением атомов серы в кольцах и тримера. Проведено сравнение зарядов, относительной энергии и объемов групп с использованием «квантовой теории атомов в молекулах» (QTAIM). Рассмотрено изменение интегральных электронных характеристик углерода и метиновой группы в зависимости от положения S в конденсированных циклах и расстояния между атомами S.

Ключевые слова: квантовая теория атомов в молекулах, электронная плотность, тиюфен, димер, гетероцикл, индуктивный эффект.

Введение

Тиюфен и его соединения известны с середины восьмидесятих годов XIX века [1], их термодинамические и реакционные свойства описаны во многих научных трудах, в том числе и в работах [3, 4], и представлены в химических базах данных [9, 10].

Высокая химическая активность тиюфена и полимеров на его основе [2 - 4], определила широту использования этих веществ в химической промышленности, как полупроводников, изоляторов, светопроводящих компонентов [4 - 6]. Электрохимическая полимеризация тиюфена – проста, а ее скорость и выход продукта регулируемы [7]. Тиюфены применяются при производстве цирконоценов – металлокомплексов, используемых в качестве катализаторов Циглера-Натта [2].

Тиюфен и его производные относят к перспективным материалам: на их основе моделируют создание молекулярных переключателей (разрабатывают новые модификации поверхности электродов) [14]. Современное изучение свойств этих веществ использует теоретические подходы квантовой механики и квантовой химии. Так авторы [15] оптимизировали геометрию димеров тиюфена методом MP2 и рассмотрели нековалентные взаимодействия между молекулами тиюфена в рамках «квантовой теории атомов в молекулах» (QTAIM). В работе [16] с помощью QTAIM идентифицированы связи, стабилизирующие структуру пентамера и показана возможность образования шести типов таких взаимодействий. Линейные зависимости между длинами связей и параметрами электронной плотности в критических точках (КТ)

связевых путей при взаимодействии меди с тиюфеном, легированном металлами получены в [17]. Изучению КТ связующих линий между тиюфеном и другими веществами посвящены материалы [18], а также производных тиюфена [19]. Несмотря на широкое использование QТАИМ при исследовании тиюфена и его соединений, интегральные электронные характеристики атомов и групп (заряд, энергия и объем) ранее рассмотрены не были. В связи с этим целью данной работы стало описание электронных параметров тиюфена и его конденсированных производных: димеров и тримера.

Объекты и методы квантово-химического исследования

Электронное строение тиюфена (I), его димеров с конденсированными циклами при различном положении тиюгрупп относительно связующего цикла пути С-С (II, III), и тримера (IV) (Рис. 1) изучено методиками QТАИМ. Поиск равновесной геометрии I-IV осуществлен в теории функционала плотности методом B3LYP с расширенным набором базисных функций 6-311++g(3df,3pd) с помощью программного пакета GAUSSIAN 03 [11].

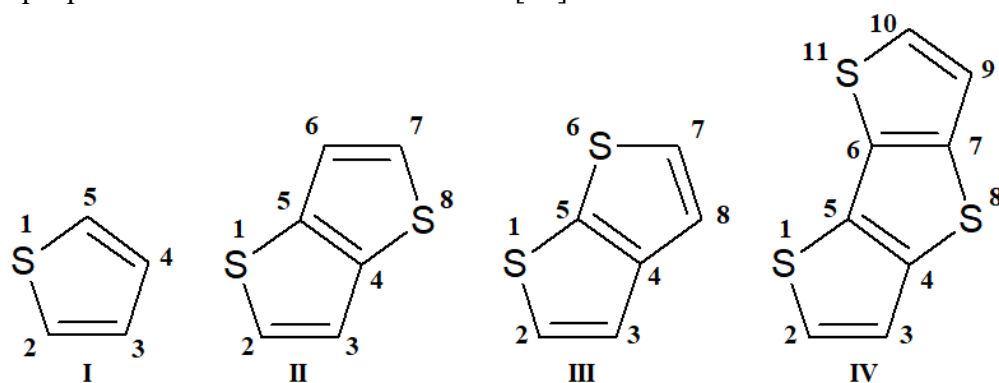


Рис. 1. Молекула тиюфена - I, 2,3-дитиюфен - II, 2,2'-дитиюфен - III, тример тиюфена - IV

Процедуры QТАИМ [12] использованы для вычисления зарядов ($q(\Omega)$), объемов ($V(\Omega)$) и полных электронных энергий ($E(\Omega)$) атомов соединений I - IV. Расчет $q(\Omega)$, $V(\Omega)$, $E(\Omega)$ проведен численным интегрированием электронной плотности в пределах изоповерхности 0,001 а.е. в программе AIMALL [13]. Заряд, объем и энергия групп - $q(R)$, $V(R)$, $E(R)$ суммированы из соответствующих параметров составляющих их атомов. Погрешность вычисления $q(R)$ и $E(R)$ составила 0,001 а.е., для $V(R)$ - 0,01 Å³ (1 а.е. $q(R) = 1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл, для $E(R) = 2625,5$ кДж/моль). Величина $E(R)$ зависит от метода расчета и количества электронов в системе, поэтому влияние тиюгруппы на атом углерод и метины (CH) ароматических колец рассмотрено через относительные энергии групп $\Delta E(R)$. Величины $\Delta E(R)$ получены вычитанием из текущего значения - $E(R_i)$ электронной энергии стандартной группы $E(R_{cm})$, в качестве

которой использовалось $E(R)$ группы с наименьшим значением в молекуле ($\Delta E(R) = E(R_i) - E(R_{cm})$). Параметр $\Delta E(R)$ округлялся до десятков кДж/моль, что связано с отклонением вириального коэффициента от -2. Отдельно рассчитаны $\Delta E(R)$ для I и IV. Среди II и III проведено сравнение $\Delta E(R)$ (полная электронная энергия II ниже на 8 кДж/моль, чем III, поэтому ее $E(R)$ взяты в качестве $E(R_{cm})$ для вычисления $\Delta E(R)$ молекул II и III). Вычисленные характеристики $q(R)$, $V(R)$ и $\Delta E(R)$ сведены в Таблицу. Ранее данная методика использована для расчета электронных характеристик атомов и групп в работах [20-26]

Результаты и их обсуждение

Геометрия тиофенов I, II, III, IV соответствует точечной группе C_{2v} . Симметрия геометрии соответствует распределению $\rho(r)$, градиента $\nabla\rho(r)$ (как на Рис 2), интегральных электронных характеристик групп и атомов рассматриваемых структур (Таблица).

Сера во всех рассмотренных соединениях обладает положительным зарядом (Таблица), размах которого в I–IV составляет 0,041 а.е. (от 0,232 до 0,273 а.е.). Часть электронной плотности $\rho(r)$ из атомного бассейна серы перераспределяется в бассейны соседних групп (СН и/или С), что сопровождается понижением их $q(R)$, стабилизацией $E(R)$ и увеличением $V(R)$.

Атомный бассейн серы в тиофенах I–IV (Рис. 1) является источником электронного заряда для соседних метинов и углерода, что проявляется в положительном заряде $q(S)$ и отрицательных $q(R)$ ближайших к S групп СН и атомов С ароматических циклов (Таблица). Изменение $q(S)$ в рассматриваемых соединениях составляет 0,041 а.е.: от 0,232 а.е. (атом 8S среднего кольца в IV) до 0,273 а.е. (S в III). Наименьшее значение $q(S)$ связано с положением 8S в среднем конденсированном цикле, атомы 5С и 6С которого оттягивают долю электронной плотности с 1S и 11S и частично насыщают ароматическое кольцо $\rho(r)$, поэтому отток $\rho(r)$ с 8S меньше, чем с 1S и 11S. Это сопровождается изменением расстояний C–S в тримере - $R_{(C-S)}$, так $R_{(7C-8S)} = R_{(4C-8S)} = 1,75 \text{ \AA}$, тогда как $R_{(5C-1S)}$ и $R_{(6C-11S)}$ на 0,02 \AA меньше. Отмечена неодинаковость расстояний между ядрами серы: $R_{(1S-8S)} = R_{(11S-8S)} = 4,19 \text{ \AA}$, тогда как $R_{(1S-11S)}$ меньше на 0,26 \AA и составляет 3,93 \AA .

Расстояние - $R_{(S-S)}$ в димерах II и III отличается: в структуре II параметр $R_{(S-S)} = 4,16 \text{ \AA}$, тогда как в III оно меньше почти на ангстрем ($R_{(S-S)} = 3,18 \text{ \AA}$). Данное различие в $R_{(S-S)}$ и положении S приводит к неравному оттоку $\rho(r)$ к С (в III по сравнению с II), что сопровождается отличием $q(C)$ атомов 5С и 4С (Таблица). Уменьшение $q(5C)$ в III связано с перетоком в его атомный бассейн $\rho(r)$ сразу с 1S и 6S, тогда как в II только один атом S является донором $\rho(r)$ для одного атома С. При этом в III величина $R_{(C-S)} = 1,72 \text{ \AA}$, что на 0,01 \AA меньше, чем в II; расстояние $R_{(CH-}$

S) в соединениях II–IV остается одинаковым ($R_{\text{CH-S}} = 1,74 \text{ \AA}$), а для тиюфена длина связи снижена $R_{\text{CH-S}} = 1,72 \text{ \AA}$.

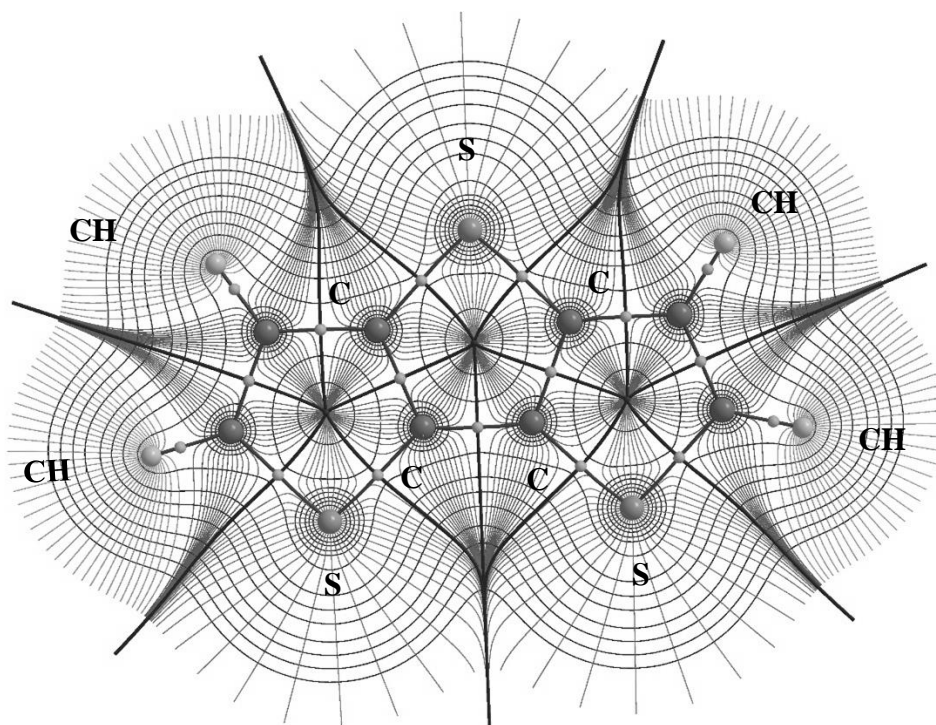


Рис. 2. Изолинии электронной плотности- $\rho(r)$ в тримере тиюфена (замкнутые), линии градиента электронной плотности - $\nabla\rho(r)$ оканчиваются на атомных ядрах, которые показаны большими серыми шарами, соединенными связевыми путями с малыми серыми шарами критических точек (КТ); межатомные поверхности для СН, С и S проходят через КТ связей и сходятся в КТ циклов

Заряды атома S конденсированного цикла II и 8S тримера достаточно близки по значению к $q(S)$ тиюфена (Таблица), чьи электронные параметры используются в качестве реперных. Величина $q(\text{CH})$ соседних с S метинов, являющихся акцепторами электронной плотности в II–IV, повышена на $0,030 \text{ а.е.} \pm 0,002 \text{ а.е.}$ по сравнению с I. В II–IV заряд группы СН в *мета*-положениях к S также увеличивается на $0,036 \text{ а.е.}$ в случае II, в III - на $0,018 \text{ а.е.}$, в IV – на $0,039 \text{ а.е.}$ по отношению к аналогичным СН репера. Повышение $q(\text{CH})$ *мета*-метинов более значительно в II и IV, в которых $R_{\text{S-S}}$ – максимально.

Наименьшим объемом в I–IV обладает атом серы тиюфена ($V(1S) = 27,75 \text{ \AA}^3$), а наибольший $V(S)$ у 8S тримера ($V(8S) = 28,24 \text{ \AA}^3$). Увеличение $V(8S)$ в конденсированной структуре IV связано с отсутствием по соседству с 8S водородов метиновых групп, что позволяет атому S занимать больший объем пространства (Таблица), в отличии от остальных S. Наличие одной СН и одного углерода рядом с S

приводит к уменьшению $V(S)$ в II, III, 1S и 11S в IV по сравнению с 8S. Кроме влияния $V(CH)$ уменьшение $V(S)$ вызывает и достаточно близкое расположение S, что отражено в $V(S)$ молекул II и III (так в случае III, где $R_{(S-S)}$ меньше, чем в II, величина $V(S)$ также на $0,19 \text{ \AA}^3$ меньше); в IV, где $R_{(1S-11S)}$ меньше, чем $R_{(1S-8S)} = R_{(11S-8S)}$: $V(1S) = V(11S) = 27,90 \text{ \AA}^3$, что на $0,09 \text{ \AA}^3$ меньше, чем $V(1S)$ в II.

Т а б л и ц а .

Заряды ($q(R)$), объемы ($V(R)$) и относительные энергии ($\Delta E(R)$) групп*
тиофена (I), конденсированных димеров (II, III) и тримера (IV)

Группа	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$q(R)$, в а.е.											
I	0,246	-0,161	0,038	0,038	-0,161	-	-	-	-	-	-
II	0,240	-0,131	0,074	-0,183	-0,183	0,074	-0,131	0,240	-	-	-
III	0,273	-0,133	0,056	0,019	-0,410	0,273	-0,133	0,056	-	-	-
IV	0,260	-0,128	0,077	-0,159	-0,166	-0,166	-0,159	0,232	0,077	-0,128	0,260
$V(R)$, в \AA^3											
I	27,75	20,62	19,98	19,98	20,62	-	-	-	-	-	-
II	27,99	20,46	19,75	11,09	11,09	19,75	20,46	27,99	-	-	-
III	27,80	20,50	19,89	10,52	11,72	27,80	20,50	19,89	-	-	-
IV	27,90	20,45	19,70	10,99	11,00	11,00	10,99	28,24	19,70	20,45	27,90
$\Delta E(R)$, в кДж/моль											
I	0	0	164	164	0	-	-	-	-	-	-
II	0	0	168	0	0	168	0	0	-	-	-
III	42	-8	146	175	-189	42	-8	146	-	-	-
IV	0	0	161	6	0	0	6	10	161	0	0

*Цифры в первой строке таблицы соответствуют нумерации групп на Рис. 1

Стабилизация группы СН согласно $E(CH)$ в I–IV происходит у ближайших к сере метиновых группах, что следует из их относительных энергий: $\Delta E(CH)$ соседних с S равен нулю или меньше нуля, тогда как энергия *мета*-СН (Таблица) значительно выше. Это отмечено и для углеродных атомов димера III, находящихся в *орто*- и *мета*-положениях сразу к двум S. Значение $\Delta E(S) = 40$ кДж/моль в III показывает дестабилизацию их $E(S)$ по сравнению с $E(S)$ в II. Несмотря на самый низкий заряд и самый большой объем, атом 8S в IV обладает повышенным $\Delta E(S)$, что показывает дестабилизацию его энергии по сравнению с 1S и 11S.

Выводы

Вычислены интегральные электронные характеристики групп - объем, энергия и заряд для тиюфена (I) и трех его конденсированных состояний (II-IV). Показана взаимосвязь между положением атомов S и расстоянием между ними в молекулах II-IV с перераспределением электронной плотности от S к C и CH, а также изменением $q(R)$, $\Delta E(R)$, $V(R)$ углерода и метинов. Описано изменение атомного объема серы при смене ближайших соседей (CH на C) и влияние на $V(S)$ расстояния между атомами S в II-IV. Отмечено стабилизирующее действие S на $\Delta E(R)$ соседних CH

Список литературы:

1. Михайлова Н.Н., Шавшукова С.Ю., Красько С.А., Богомазова А.А. Базовые гетероциклические и биоорганические соединения: Молекулы и реакции // Уч. пособие. 2013. 100 с.
2. Sadimenko A.P. // *Advances in Heterocyclic Chemistry*. 2001. Vol. 78 P 1–64. (doi:10.1016/s0065-2725(01)78002-6)
3. Sayed Abd El-moneim Ahmed Altaweel et al // *American Journal of Heterocyclic Chemistry* Vol 7(Iss 2). 2021.P 26-32. (doi: 10.11648/j.ajhc.20210702.12)
4. Ing. Jan Podlesný, Conjugated compounds based on condensed thiophene derivatives // University of pardubice faculty of chemical technology Institute of Organic Chemistry and Technology. 2019.
5. Xiaosi Zhu, Yanan Zhu, Imran Murtaza et al // *RSC Advances* Vol 6(Iss 79). 2016. P 75522–75529.
6. Johannes Milvich, Tarek Zaki, Mahdieh Aghamohammadi et al // *Organic Electronics* Vol 20. 2015. P 63-68.
7. Выгодский Я.С., Лозинская Е.И., Шаплов А.С. // *Российский Химический Журнал*. Том XLVIII № 6. 2004. С. 40-50.
8. Rice N., Magnan F., Melville O. et al // *MDPI Materials* 2017.Iss/11(1). P8. (DOI:10.3390/ma11010008)
9. NIST: National Institute of Standards and Technology. Оф. сайт: <https://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser/> (дата обращения 22.11.2021г)
10. AIST: National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. Оф. сайт: https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi (дата обращения 22.11.2021г)
11. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Pople et al. Gaussian 03 (Revision E 0.1, SMP). Gaussian Inc. Pittsburgh PA. 2007.
12. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. М.: Мир. 2001. 528с.
13. Todd A. Keith. AIMAll (Version 11.09.18, Professional). 2011 (<http://aim.tkgristmill.com>).
14. Савченко В.А., Гуськова О.А. // *Вестник ТвГУ. Серия: Химия*. 2021. № 3 (45). С. 7-20.
15. Alhadji Malloum, Jeanet Conradie // *Journal of Molecular Liquids* Vol 347. 2022. P 107818. (doi: 10.1016/j.molliq.2021.118301)

16. Alhadji Malloum, Jeanet Conradie // Int. Journal of Quantum Chemistry. 2021. (doi: 10.1002/qua.26840)
17. Xiayan Zhang, Xiaoyan Li, Yanli Zeng, Shijun Zhenga, Lingpeng Meng, Enhancing σ/π -type copper(i)···thiophene interactions by metal doping (metal = Li, Na, K, Ca, Sc) // Dalton Transactions. 2015. (doi: 10.1039/C4DT02286F)
18. Zohreh Ebrahimi, Abolghasem Davoodnia, Alireza Motavalizadehkakhky et al // Eurasian Chemical Communications Vol 2. Iss 2. 2020. P 170-180. (doi: 10.33945/SAMI/ECC.2020.2.2)
19. Alexandre V. Ivachtchenko, Oleg D. Mitkin, Dmitry V. Kravchenko et al // Heliyon Vol 5(11). 2019. (doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e02738)
20. Русакова Н.П., Курочкин Г.А., Софронова Ю.И., Туровцев В.В. // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2020. № 2 (40). С. 53-61.
21. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // ЖСХ. 2020. Т. 61. №12. С. 1951–1957.
22. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // ЖСХ. 2015. Т. 56. № 1. С. 29–33.
23. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д. // Журнал прикладной химии. 2011. Т.84, №9. С. 1578–1580.
24. Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Котомкин А.В. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2019. Т. 62. № 10. С. 96–102.
25. Котомкин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2019. Т. 62. № 1. С. 31–37.
26. Котомкин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2020. № 12. С. 438–445.

Поступила в редакцию: 20 мая 2022г

Об авторах:

КУРОЧКИН Георгий Александрович – студент второго года обучения направления 04.04.01 (магистратура), профиль «физическая химия» Тверского государственного университета, г. Тверь, *e-mail*: garinchik@yandex.ru

РУСАКОВА Наталья Петровна – кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии Тверского государственного университета, г. Тверь, *e-mail*: Rusakova.NP@tversu.ru

ТУРОВЦЕВ Владимир Владимирович – доктор физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой физики, математики и медицинской информатики Тверского государственного медицинского университета Росздрава РФ, г. Тверь, *e-mail*: turtsma@tversu.ru

ELECTRONIC CHARACTERISTICS OF THIOPHENES

G.A. Kurochkin ¹, N.P. Rusakova ¹, V.V. Turovtsev ²

¹Tver State University, Tver

²Tver State Medical University, Tver

The distribution of the electron density of thiophene, two dimers with different positions of sulfur atoms in the rings, and a trimer by the B3LYP method was obtained. The charges, relative energy, and volumes of groups are compared using the "quantum theory of atoms in molecules" (QTAIM). The change in the integral electronic characteristics of carbon and the methine group, which depends on the position and distance between sulfur atoms in thiophene rings, is considered.

Keywords: *quantum theory of atoms in molecules, electron density, thiophene, dimer, heterocycle, inductive effect.*