

УДК 541 + 538.521

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Б. В. НЕКРАСОВ

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ЭЛЕКТРОСТАТИКА. РАСЧЕТ МОЛЕКУЛЫ ПИРИДИНА

Как видно из предыдущих наших работ, расчет распределения электронной плотности по методу м.э. (молекулярной электростатики) дает хорошие результаты для углеводородов, в частности, ароматических (¹). Приложение этого метода к молекулам с гетероатомами требует выяснения характера распределения силовых полей и самих гетероатомов и непосредственно связанных с ними атомов углерода. Основное значение имеет при этом знак распределения — прямое оно или обратное (²), тогда как величина показателя распределения (α) влияет на результаты значительно меньше.

Из ароматических соединений с гетероатомами в цикле простейшим можно считать структурный аналог бензола — пиридин, так как поле азота в нем не перераспределяется. Вместе с тем для пиридина был недавно проведен квантовомеханический расчет электронной плотности (³), что открывает возможность сопоставления обоих методов.

Упомянутый расчет проводился *ab initio* (с полным учетом всех электронов) на быстродействующей ЭВМ обычно применяемым в подобных случаях методом МО — ЛКАО — ССП (молекулярные орбиты как линейная комбинация атомных орбит с самосогласованным полем). Представление о его масштабах дает следующая справка: «Такая простая молекула, как C_2H_6 , требует около 90 гауссовых функций, что приводит к необходимости вычисления около 7 миллионов интегралов» (³). В расчете учитывалось и σ - и π -распределение, а конечные результаты сформулированы в виде следующего перечня эффективных зарядов атомов (δ в е-единицах):

	N	C ₂	C ₃	C ₄	H ₂	H ₃	H ₄
δ^σ	-0,216	-0,105	-0,223	-0,226	+0,222	+0,217	+0,220
δ^π	-0,010	-0,005	-0,002	+0,024			
δ	-0,226	-0,110	-0,225	-0,202			

Автор отмечает, что «представленный здесь расчет является далеко не лучшим из тех, которые можно провести с функциями ССП». Попыток проверки полученных данных каким-либо путем, или сопоставления их со свойствами пиридина, по-видимому, не предпринималось.

Расчет по методу м.э. настолько прост, что может быть приведен полностью. Исходные значения электросродства (⁴): $E_N = 1$, $E_C = 1,58$, $E_N = 2,14$ (π -электроны ароматических систем при их нахождении не учитываются). Проба обратного распределения (с $\alpha = 2/3$, как у бензола) непосредственно связанных с азотом атомов углерода привела к нереально большому ($-0,75$) заряду азота. Следовательно, правильным является, как и у бензола, прямое распределение всех силовых полей, для которого в последовательных приближениях имеем ($C_\alpha = C_2$, $C_\beta = C_3$, $C_\gamma = C_4$):

$$E_{C_2C_3} = 1,58(E_{C_2C_2} \cdot 3 / E_{C_2C_2} + 2,14 + 1)^{2/3} = 1,584 \quad 1,628 \quad 1,635 \quad 1,637 \quad 1,637;$$

$$E_{C_3C_4} = 1,58(E_{C_3C_3} \cdot 3 / E_{C_3C_3} + E_{C_2C_3} + 1)^{2/3} = 1,723 \quad 1,782 \quad 1,784 \quad 1,783 \quad 1,783;$$

$$E_{C_4C_3} = 1,58(E_{C_3C_4} \cdot 3 / E_{C_3C_4} + E_{C_3C_4})^{2/3} = 1,747 \quad 1,756 \quad 1,756 \quad 1,756 \quad 1,756;$$

$$E_{C_3C_2} = 1,58(E_{C_2C_3} \cdot 3 / E_{C_2C_3} + E_{C_4C_3} + 1)^{2/3} = 1,681 \quad 1,698 \quad 1,701 \quad 1,702, \quad 1,702;$$

$$E_{C_2N} = 1,58(2,14 \cdot 3 / 2,14 + 1,702 + 1)^{2/3} = 1,907; \quad E_{C_2H} = 1,58(3 / 1 +$$

$$+ 2,14 + 1,702)^{2/3} = 1,148;$$

$$E_{C_3H} = 1,58(3 / 1 + 1,637 + 1,756)^{2/3} = 1,225; \quad E_{C_4H} = 1,58(3 / 1 + 1,783 +$$

$$+ 1,783)^{2/3} = 1,194.$$

Основанное на этих данных σ -распределение приводит к следующим значениям полярностей связей ($p_{AB} = E_{BA} - E_{AB} / E_{BA} + E_{AB}$) и эффективных зарядов атомов ($\delta_X = \Sigma p_{Xi} - \Sigma p_{iX}$): $p_{HC_2} = 0,069$, $p_{HC_3} = 0,101$, $p_{HC_4} = 0,088$, $p_{C_2N} = 0,058$, $p_{C_2C_3} = 0,019$, $p_{C_4C_3} = 0,008$; $\delta_{H_2} = +0,069$, $\delta_{H_3} = +0,101$, $\delta_{H_4} = +0,088$, $\delta_{C_2} = +0,058 + 0,019 - 0,069 = +0,008$, $\delta_{C_3} = -0,019 - 0,008 - 0,101 = -0,128$, $\delta_{C_4} = +0,008 + 0,008 - 0,088 = -0,072$, $\delta_N = -0,058 - 0,058 = -0,116$.

Доля общего π -электронного облака (ω) ароматической системы из n атомов, приходящаяся на данный ее атом (X), пропорциональна его направленному в систему суммарному силовому полю. Поэтому π -распределение определяется соотношениями $p_{\omega X} = nE_{X\omega} / \Sigma E_{i\omega}$ и $\delta_X = 1 - p_{\omega X}$. Из предыдущего имеем: $E_{N\omega} = 2,14 + 2,14 = 4,28$, $E_{C_2\omega} = 1,907 + 1,637 = 3,544$, $E_{C_3\omega} = 1,702 + 1,783 = 3,485$, $E_{C_4\omega} = 1,756 + 1,756 = 3,512$ и $\Sigma E_{i\omega} = 21,850$. На основе этих данных получаем π -распределение: $p_{\omega N} = 1,175$, $p_{\omega C_2} = 0,973$, $p_{\omega C_3} = 0,957$, $p_{\omega C_4} = 0,965$ и $\delta_N = -0,175$, $\delta_{C_2} = +0,027$, $\delta_{C_3} = +0,043$, $\delta_{C_4} = +0,035$.

Суммарно результаты расчета по методу м.э. дает сводка эффективных зарядов:

	N	C ₂	C ₃	C ₄	H ₂	H ₃	H ₄
δ^σ	-0,116	+0,003	-0,128	-0,072	+0,039	+0,101	+0,088
δ^π	-0,175	+0,027	+0,043	+0,035			
δ	-0,291	+0,035	-0,085	-0,037			

Сравнительно с бензолом ($\delta_C = -0,093$) углеродные атомы пиридина менее электроотрицательны. Следовательно, можно ожидать, что электрофильное замещение будет идти в пиридине труднее, чем в бензоле, а нуклеофильное — легче. Химический опыт это подтверждает.

Расчет энергий связей обычным путем [$\mathcal{E}_{AB} = K_{AB}^h(E_{AB} \cdot E_{BA})^{1/2} - K_{AB}^0 \delta_{AB}$ ккал/моль, где $K_{HC}^h = 88,3$, $K_{HC}^0 = 98$, $K_{CC}^h = 70,0$, $K_{CC}^0 = 77$] приводит к следующим результатам: $\mathcal{E}_{HC_2} = 94,61 - 0,24 = 94,37$, $\mathcal{E}_{HC_3} = 97,73 + 0,84 = 98,57$, $\mathcal{E}_{HC_4} = 96,49 + 0,32 = 96,81$, $\mathcal{E}_{C_2C_3} = 116,85 + 0,23 = 117,08$, $\mathcal{E}_{C_3C_4} = 123,86 - 0,24 = 123,62$. По сравнению с бензолом ($\mathcal{E}_{HC} = 96,94 + 0,86 = 97,80$ и $\mathcal{E}_{CC} = 122,63 - 0,67 = 121,96$) одни связи в пиридине несколько ослаблены, а другие усилены. Исходя из теплот атомизации углерода (170,9 ккал/г-атом), водорода (52,1), азота (113,0) и стандартной теплоты образования пиридина $\Delta H = 33,6$ ккал/моль, его атомная теплота образования вычисляется равной 1194,4 ккал/моль. Разность $1194,4 - (\Sigma \mathcal{E}_{HC} + \Sigma \mathcal{E}_{CC}) = 2 \mathcal{E}_{CN}$ дает для энергии связи CN в пиридине 115 ккал/моль. Разумность этой величины (немного меньшей, чем \mathcal{E}_{CC}) подтверждает приближенную правильность проведенного расчета.

В заключение хотелось бы отметить, что требующие больших затрат труда и средств квантовомеханические расчеты молекул все более усложняются, углубляясь во внутренние области атомов, практически не изменяющиеся при химических превращениях. Тем самым они все более отходят от химии в сторону теоретической физики. Между тем химии настоятельно требуется какой-то общедоступный метод хотя бы приближенного расчета молекул. По-видимому, его основой могла бы стать молекулярная электростатика. Если бы дальнейшему развитию этого метода была посвящена лишь небольшая часть тех усилий, которые затрачива-

ются на аналогичные по тематике квантовомеханические расчеты (⁵), то весьма вероятно, что химическая статика превратилась бы в количественную науку уже через непродолжительное время.

Поступило
22 III 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Б. В. Некрасов, ДАН, 196, № 3, 603 (1971). ² Б. В. Некрасов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 2191. ³ Э. Клементи, ЖСХ, 19, № 2, 354 (1969); E. Clementi, Chem. Rev., 68, 341 (1968). ⁴ Б. В. Некрасов, ДАН, 185, № 5, 1062 (1969). ⁵ Ч. Коулсон, Усп. хим., № 3, 554 (1972).