

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_6H_5N , 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_α	C_β	C_γ	H_α	H_β	H_γ
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». Попытка 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 ($C_\alpha = C_2$, $C_\beta = C_3$, $C_\gamma = C_4$):

$$E_{C_2C_3} = 1,58(E_{C_3C_2} \cdot 3/E_{C_3C_2} + 2,14 + 1)^{2/3} = 1,584 \quad 1,628 \quad 1,635 \quad 1,637 \quad 1,637;$$

$$E_{C_3C_4} = 1,58(E_{C_4C_3} \cdot 3/E_{C_4C_3} + 1)^{2/3} = 1,723 \quad 1,782 \quad 1,784 \quad 1,783 \quad 1,783;$$

$$\begin{aligned}
E_{C_4C_3} &= 1,58(E_{C_3C_4} \cdot 3 / E_{C_3C_4} + E_{C_3C_4} +)^{2/3} = 1,747 \quad 1,756 \quad 1,756 \quad 1,756 \quad 1,756; \\
E_{C_3C_2} &= 1,58(E_{C_2C_3} \cdot 3 / E_{C_2C_3} + E_{C_2C_3} + 1)^{2/3} = 1,681 \quad 1,698 \quad 1,701 \quad 1,702, \quad 1,702; \\
E_{C_2N} &= 1,58(2,14 \cdot 3 / 2,14 + 1,702 + 1)^{2/3} = 1,907; \quad E_{C_2H} = 1,58(3 / 1 + \\
&\quad + 2,14 + 1,702)^{2/3} = 1,148; \\
E_{C_3H} &= 1,58(3 / 1 + 1,637 + 1,756)^{2/3} = 1,225; \quad E_{C_4H} = 1,58(3 / 1 + 1,783 + \\
&\quad + 1,783)^{2/3} = 1,194.
\end{aligned}$$

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 ($\delta_x = \sum p_{xi} - \sum p_{ix}$): $p_{HC_2} = 0,069$, $p_{HC_3} = 0,101$, $p_{HC_4} = 0,088$, $p_{C_2N} = 0,058$, $p_{C_2C_3} = 0,019$, $p_{C_2C_4} = 0,008$; $\delta_{H_2} = +0,069$, $\delta_{H_3} = +0,101$, $\delta_{H_4} = +0,088$, $\delta_{C_2} = +0,058 + 0,019 - 0,069 = +0,008$, $\delta_{C_3} = -0,019 - 0,008 - 0,101 = -0,128$, $\delta_{C_4} = +0,008 + 0,008 - 0,088 = -0,072$, $\delta_N = -0,058 - 0,058 = -0,116$.

Доля общего π -электронного облака (ω) ароматической системы из n атомов, приходящаяся на данный ее атом (X), пропорциональна его направленному в систему суммарного силовому полю. Поэтому π -распределение определяется соотношениями $p_{\omega X} = nE_{x\omega} / \sum E_{i\omega}$ 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 $\sum E_{i\omega} = 21,850$. 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. дают 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 [$\mathcal{E}_{AB} = K_{AB}^h (E_{AB} \cdot E_{BA})^{1/2} - K_{AB}^3 \delta_{AB}$ ккал/моль, где $K_{HC}^h = 88,3$, $K_{HC}^3 = 98$, $K_{CC}^h = 70,0$, $K_{CC}^3 = 77$] 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 — ($\sum \mathcal{E}_{HC} + \sum \mathcal{E}_{CC}$) = 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).