

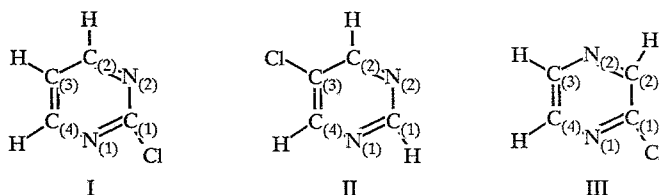
В. П. Фешин, Е. В. Фешина

**ЭЛЕКТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ХЛОРЗАМЕЩЕННЫХ ПИРИМИДИНА И ПИРАЗИНА ПО РЕЗУЛЬТАТАМ РАСЧЕТОВ *AB INITIO***

Расчеты методом RHF/6-31G(d) 2- и 5-хлорпиримидинов, а также 2-хлорпиразина указывают на наличие чередования зарядов и  $\pi$ -электронной плотности на атомах кольца в первых двух молекулах и его отсутствие в последней. Это находится в соответствии с поляризацией связи зарядом геминального по отношению к ней атома непосредственно через поле. Оцененные по результатам расчетов частоты ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  изученных молекул близки экспериментальным.

Результаты расчетов *ab initio* пиридина и его хлорзамещенных показали, что отрицательно заряженный атом N вызывает чередование зарядов и  $\pi$ -электронной плотности на атомах C кольца, а также понижение частоты ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  в 2-хлорпиридине по сравнению с 3-хлорпиридином и хлорбензолом, что обусловлено поляризацией связей C—C и C—Cl зарядом атома N или C, находящегося в геминальном положении той или иной из них [1]. Представляет интерес изучение этих эффектов в хлорзамещенных диазинах, содержащих два сильно электроотрицательных атома N в кольце. Для этого нами выполнены расчеты *ab initio* 2- и 5-хлорпиримидинов (I и II соответственно), а также 2-хлорпиразина (III) с полной оптимизацией их геометрии.

Выбор объектов исследования обусловлен также тем, что для них известны экспериментальные частоты ЯКР  $^{35}\text{Cl}$ , которые могут быть сопоставлены с вычисленными. Расчеты проведены ограниченным методом Хартри—Фока в расщепленном валентном базисе 6-31G(d) по программе Gaussian 92 (Gaussian Inc.) [2]. Начало системы координат для всех молекул выбрано в месте расположения ядра атома Cl. Ее ось z направлена вдоль связи Cl—C, ось y — перпендикулярна молекулярной плоскости.



Согласно результатам оптимизации геометрии структур I—III, все они плоские; двугранные углы равны  $0^\circ$  или  $180^\circ \pm 0,02^\circ$  (для III  $\pm 0,05^\circ$ ). Связи C—Cl и C—N во всех изученных молекулах незначительно короче (табл. 1), чем в хлорпиридине [1], а длины связей C—H практически одинаковы ( $1,074 \pm 0,02 \text{ \AA}$ ), причем наибольшие отрицательные заряды имеют атомы N (табл. 2). В соединениях I и II эти атомы находятся в геминальном положении друг к другу. Поэтому в соответствии с неиндукционным взаимодействием геминальных атомов (см., например, [1, 3]) они имеют большие отрицательные заряды, чем атомы N в III.

Атомы N в гетероциклах I и II поляризуют геминальные связи C(2)—C(3) и C(4)—C(3) таким образом, что на атоме C(3) возникает отрицательный заряд, а на атомах C(2) и C(4) — положительные, т. е. происходит чередование зарядов на атомах C и N пиримидинового кольца. В производном

Таблица 1

Длины связей ( $d$ ) и углы между ними ( $\alpha$ ) в молекулах I—III  
из расчетов методом RHF/6-31G(d)

Связь	$d$ , Å		
	I	II	III
C—Cl	1,731	1,732	1,734
N(1)—C(1)	1,310	1,318	1,301
N(2)—C(2)	1,322	1,318	1,312
C(2)—C(3)	1,381	1,381	—
C(3)—C(4)	1,381	1,381	1,380
C(4)—N(1)	1,322	1,318	1,323
C(3)—N(2)	—	—	1,324

Угол	$\alpha$ , град.		
	I	II	III
N(1)C(1)Cl	116,1	—	118,0
C(1)N(1)C(4)	115,8	116,8	116,5
N(1)C(4)C(3)	122,4	121,4	121,3
C(2)C(3)C(4)	115,7	—	—
N(2)C(2)C(3)	122,4	—	—
ClC(3)C(4)	—	121,4	—
N(1)C(1)N(2)	—	126,5	—
C(1)N(2)C(2)	—	116,8	—
N(2)C(3)C(4)	—	—	121,6
C(2)N(2)C(3)	—	—	117,4

Таблица 2

## Заряды (а. е.) на атомах

Молекула	N(1)	N(2)	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	Cl
I	-0,493	-0,493	0,348	0,102	-0,304	0,102	0,044
II	-0,504	-0,505	0,261	0,122	-0,235	0,122	0,032
III	-0,451	-0,450	0,099	0,049	0,011	0,017	0,032

I отрицательный заряд на атоме C(3) несколько больше, чем в II, поскольку с этого атома электронная плотность не оттягивается атомом Cl. В молекуле III все атомы C пиразинового кольца имеют небольшие положительные заряды. Это обусловлено индукционным влиянием атомов N, а также тем, что неиндукционные воздействия двух атомов N непосредственно через поле на геминальную связь C—C компенсируются.

В плоских структурах I—III заселенности  $p_y$ -орбиталей атомов N и C (табл. 3) характеризуют их  $\pi$ -электронную плотность. В молекулах I и II на атомах N и C(3) имеется избыток  $\pi$ -электронной плотности, а на остальных атомах C и атоме Cl — дефицит. Следовательно, в этих молекулах дефицит и избыток  $\pi$ -электронной плотности на атомах C и N чередуются так же, как и заряды. По-видимому, заряд атома непосредственно через поле поляризует не только геминальную  $\sigma$ -связь, но и соответствующую ей  $\pi$ -компоненту. Такое чередование зарядов и  $\pi$ -электронной плотности на атомах кольца особенно отчетливо проявляется в пиридине [1]. Во всех изученных

Заселенности (а. е.)  $p_y$ -орбиталей атомов С и N

Молекула	N(1)	N(2)	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)
I	1,192	1,192	0,867	0,820	1,072	0,820
II	1,173	1,173	0,819	0,833	1,116	0,833
III	1,096	1,068	0,979	0,936	0,946	0,929

азотсодержащих гетероциклических соединениях на атомах N наблюдается избыток  $\pi$ -электронной плотности, отвечающий наибольшей электроотрицательности N по сравнению с другими их атомами. В молекуле III все атомы C имеют дефицит  $\pi$ -электронной плотности.

В соответствии с эффектом неиндукционного влияния атома M на индикаторный атом Y в группировках Y—C—M и Y—C=M, заключающимся в поляризации связи C—Y зарядом атома M непосредственно через поле (см., например, [3]), можно полагать, что частота ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  в соединении I будет ниже, чем в II, что и наблюдается в действительности: экспериментальная частота ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  при 77К для I составляет 34,470, для II — 36,123 МГц [4]. Нами показано, что частоты ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  и параметры асимметрии градиента электрического поля на ядрах  $^{35}\text{Cl}$  органических и элементоорганических молекул можно количественно оценить по уравнению (1) и заселенностям  $3p$ -составляющих валентных  $p$ -орбиталей атомов Cl, найденным из расчетов *ab initio* этих молекул в расщепленном валентном базисе 6-31G(d) (см., например, [1, 3, 5]). Это позволяет прояснить причину наблюдаемого соотношения частот ЯКР.

Вычисленные по этой методике частоты ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  производных I и II (табл. 4) близки к экспериментальным. Более низкая частота ЯКР соединения I, чем II, обусловлена более высокой в первом заселенностью  $3p$ -составляющей валентной  $p_z$ -орбитали атома Cl (табл. 4).

$$\nu = (e^2 Q_{\text{ат}} / 2h) [(N_{p_x} + N_{p_y}) / 2 - N_{p_z}] (1 + \eta^{2/3})^{1/2} \quad (1)$$

Некоторый вклад в частоту ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  вносит полусумма заселенностей  $3p$ -составляющих  $p_x$ - и  $p_y$ -орбиталей атома Cl (уравнение (1)). Однако в соединении II эта полусумма даже меньше, чем в аналоге I, что должно приводить к обратному соотношению частот ЯКР  $^{35}\text{Cl}$ . Следовательно, не она ответственна за более низкую частоту ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  производного I по сравнению с II. Это находится в соответствии с объяснением аномального изменения частот ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  в ряду соединений с группировкой Cl—C=M (при варьировании M) за счет поляризации связи C—Cl зарядом атома M непосредственно через поле (см., например, [3, 6, 7]).

Экспериментальная частота ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  для соединения III также (35,049 МГц [4]) близка вычисленной по его заселенностям  $3p$ -составляющих валентных  $p$ -орбиталей атома Cl (табл. 4), но выше, чем для I, как и следовало ожидать на основании упомянутой закономерности неиндукционного влияния атома M на индикаторный атом Cl в группировке Cl—C=M. К сожалению, соотношение оцененных частот ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  для этих молекул обратное экспериментальному, так как вычисленная частота ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  для I оказалась несколько завышенной, а для III — заниженной по сравнению с соответствующей экспериментальной величиной. Заселенности  $3p$ -составляющих валентных  $p_z$ -орбиталей атомов Cl в соединениях I и III одинаковы. Различие оцененных частот ЯКР этих молекул обусловлено лишь незначительным несовпадением полусумм  $3p$ -составляющих  $p_x$ - и  $p_y$ -орбиталей их атомов Cl (1,316 и 1,314 соответственно).

Заселенности валентных  $p$ -орбиталей атомов Cl ( $\sum N_p$ , а. е.), их  $3p$ - и  $4p$ -составляющих и вычисленные по ним частоты ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  ( $\nu_B$ ) и параметры асимметрии ( $\eta_B$ ) на ядрах  $^{35}\text{Cl}$

Молекула	Орбиталь	$N_x$	$N_y$	$N_z$	$\nu_B$ , МГц	$\eta_B$ , %
I	$3p$	1,337	1,295	0,941	35,117	16,7
	$4p$	0,625	0,645	0,170	61,969	6,6
	$\sum N_p$	1,962	1,940	1,111	46,060	3,8
II	$3p$	1,318	1,311	0,932	35,624	2,9
	$4p$	0,641	0,646	0,172	62,828	1,4
	$\sum N_p$	1,959	1,957	1,104	46,811	0,5
III	$3p$	1,326	1,302	0,941	34,762	9,6
	$4p$	0,633	0,646	0,175	61,954	4,2
	$\sum N_p$	1,959	1,948	1,116	45,912	1,9

Частоты ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  соединений I—III, вычисленные по полным заселенностям валентных  $p$ -орбиталей атомов Cl или их более диффузным составляющим, существенно отличаются от экспериментальных (табл. 4), как и для других хлорсодержащих систем (см., например, [1, 3, 5]). Параметры асимметрии градиента электрического поля на ядрах  $^{35}\text{Cl}$  изученных молекул не измерены, однако их можно оценить по заселенностям  $3p$ -составляющих валентных  $p$ -орбиталей атомов Cl. Рассчитанные таким способом параметры асимметрии обычно близки экспериментальным [3, 5]. Можно полагать, что это относится и к изученным соединениям (табл. 4). Согласно оценкам для молекул I—III, параметры асимметрии возрастают при накоплении атомов N в геминальных положениях относительно атома Cl.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фешин В. П., Коньшин М. Ю. // Изв. АН. Сер. хим. — 1996. — № 11. — С. 2641.
2. Frisch M. J., Trucks G. W., Head-Gordon M., Gill P. M. W., Wong M. W., Foresman J. B., Johnson B. G., Schlegel H. B., Robb M. A., Replogle E. S., Gomperts R., Anders J. L., Raghavachari K., Binkley J. S., Gonzales C., Martin R. L., Fox D. L., Defrees D. J., Baker J., Stewart J. J. P., Pople J. A. // Gaussian 92. Revision E. I. Gaussian, Inc. — Pittsburgh, 1992.
3. Фешин В. П. Электронные эффекты в органических и элементоорганических молекулах. — Екатеринбург: Изд. УрО РАН, 1998. — 377 с.
4. Семин Г. К., Бабушкина Т. А., Якобсон Г. Г. Применение ядерного квадрупольного резонанса в химии. — Ленинград: Химия, 1972. — 536 с.
5. Feshin V. P., Konshin M. Yu. // Z. Naturforsch. — 1996. — Bd 51a. — S. 549.
6. Feshin V. P., Voronkov M. G. // J. Mol. Struct. — 1982. — Vol. 83. — P. 317.
7. Фешин В. П., Романенко Л. С., Воронков М. Г. // Успехи химии. — 1981. — Т. 50. — С. 460.